UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 7 '61

Geochimica et Cosmochimica Acta

JOURNAL OF THE GEOCHEMICAL SOCIETY

Executive Editors

C. W. CORRENS, *Göttingen*. E. INGERSON, *Austin, Texas*. L. R. WAGER, *Oxford*.

Editors

L. H. AHRENS, *Capetown*. S. R. NOCKOLDS, *Cambridge*. H. C. UREY, *La Jolla, Calif*. JOHN VERHOOGEN, *Berkeley, Calif*. A. P. VINOGRADOV, *Moscow*.

CONTENTS VOLUME 24, Nos. 1/2 JUNE 1961

KARL K. TUREKIAN and MICHAEL H. CARR: Chromium, cobalt and strontium in some Bureau of Standards rock reference samples . . . 1

E. L. FIREMAN and G. A. KISTNER: The nature of dust collected at high altitudes 10

J. REGIS DUFFY, NORMAN O. SMITH and BARTHOLOMEW NAGY: Solubility of natural gases in aqueous salt solutions. I 23

W. HUNTER and D. W. PARKIN: Cosmic dust in Tertiary rock and the lunar surface 32

P. K. KURODA: The time interval between nucleosynthesis and formation of the earth 40

HELMUT G. F. WINKLER und HILMAR VON PLATEN: Experimentelle Gesteinsmetamorphose—IV 48

HEINZ STAUFFER: Primordial argon and neon in carbonaceous chondrites and ureilites 70

MICHAEL E. LIPSCHUTZ and EDWARD ANDERS: The record in the meteorites—IV. Origin of diamonds in iron meteorites 83

FRANK WLOTZKA: Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs . 106

Book reviews: 155

Papers to be published in future issues 158

PERGAMON PRESS OXFORD • LONDON • NEW YORK • PARIS

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EXECUTIVE EDITORS

PROF. C. W. CORRENS *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr.* 13, *Göttingen, Germany*
PROF. E. INGERSON *Department of Geology, University of Texas, Austin* 12, *Texas, U.S.A.*
PROF. L. WAGER, F.R.S. *Department of Geology and Mineralogy, The University Museum, Oxford, England*

EDITORS

PROF. L. H. AHRENS *Department of Chemistry, University of Capetown, Rondebosch, Cape Province, South Africa*
Dr. S. R. NOCKOLDS *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England*
PROF. H. C. UREY, For. Mem. R. S. *University of California, La Jolla, California, U.S.A.*
Dr. JOHN VERHOOGEN *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*
PROF. A. P. VINOGRADOV *Vernadsky Institute, Moscow, U.S.S.R.*

EDITORIAL ADVISORY BOARD

EUROPE

T. F. W. BARTH, *Oslo*
L. CAPDECOMME, *Toulouse*
E. J. CONWAY, *Dublin*
P. ESKOLA, *Helsinki*
P. GALLITELLI, *Modena*
A. HADDING, *Lund*
O. HAHN, *Göttingen*
H. W. HARVEY, *Plymouth*
F. HEIDE, *Jena*
A. HOLMES, *Edinburgh*
W. Q. KENNEDY, *Leeds*
PH. H. KUENEN, *Gröningen*
S. LANDERGREN, *Stockholm*
F. MASHATSCHKI, *Vienna*
A. MUIR, *Harpenden*
J. ORCEL, *Paris*
E. RAGUIN, *Paris*
E. REINHARD, *Basle*
TH. G. SAHAMA, *Helsinki*
C. E. TILLEY, *Cambridge*
T. VOGT, *Trondheim*

AMERICAN CONTINENT

A. F. BUDDINGTON, *Princeton*
D. GUIMÃRAES, *Belo Horizonte*
G. E. HUTCHINSON, *New Haven*
B. H. MASON, *New York*
F. WHIPPLE, *Cambridge*
R. WILDT, *New Haven*
H. S. YODER, *Washington*

FAR EAST

T. WATANABE, *Tokyo*

AUSTRALIA

D. J. SWAINE, *Sydney*

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford

Four issues per volume, three volumes per year

Subscription *per annum* (including postage) (A) £21 (U.S.A. $60.00); (B) For individual subscribers who write directly to the publisher certifying that the Journal is for their private use, £7.7s. (U.S.A. $21.50). Members of the Geochemical Society, or non-members who occasionally publish papers in the Journal, £3. 11s. 6d. (U.S.A. $10.00) *per annum*.

Back numbers, £10 (U.S.A. $28.00) per volume

Single issues, £2. 10s. (U.S.A. $7.00) each

Copyright © 1961 Pergamon Press Ltd.

PERGAMON PRESS LTD.

HEADINGTON HILL HALL, OXFORD 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.

PRINTED IN NORTHERN IRELAND AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST

A Technical Writing Service for Industry

Do you need the services of professional technical writers, highly competent illustrators and compilers of modern, effective technical literature? A technical writing service is available to industrial companies and research organizations to prepare, illustrate, print and disseminate instruction manuals, parts lists, user handbooks, sales brochures, internal reports, etc.

The Technical Writing Division is staffed with experienced and highly qualified technical writers, engineers and illustrators and at their disposal are all the very extensive resources and connections of the Pergamon Press.

For further information please write to:

The Manager,
Pergamon Press Technical Writing Division,
4 & 5 Fitzroy Square,
London W.1

POTASSIUM – ARGON
AGE DETERMINATIONS

GEOCHRON now offers complete determinations of geological age by potassium-argon isotope analysis.

Our Technical Director welcomes the opportunity to correspond with scientists concerning particular problems, or applications of interest to them.

For general details, send for our pamphlet, *Potassium-Argon Isotope Analysis*

GEOCHRON LABORATORIES, Inc.
Department O
24 Blackstone Street
Cambridge 39
Massachusetts
U.S.A.

PERGAMON PRESS

specialized journals for *specialized advertising!*

Advertise in GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA—

Space is available to all manufacturers of suitable products—the range which will appeal to readers of this journal is extensive and includes spectrometers, seismographs, seismic amplifiers and detectors, hydrometers, humidity instruments, monometers, galvanometers, radiation detectors and pyrometers, colorimeters, fluorometers, petrographic and other microscopes, flame photometers, surveying instruments, voltmeters, lenses and optical elements, mine ventilation instruments, X-ray microanalysers, pumps, pipe-lines, gas detection and measurement apparatus, microphotometers, X-ray films, plates and equipment, samplers of airborne dust and bacteria, telecommunications equipment, gyroscopic instruments, petroleum testing equipment, thermometers of all types, chemicals, oil boring equipment, electronic equipment . . . this list could easily be trebled!

We shall be happy to provide impartial advice as to the suitability of products not listed.

THIS IS ONE OF MORE THAN 70 INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNALS. SPECIAL REDUCED "COMBINED RATES" ARE OFFERED TO MANUFACTURERS ADVERTISING IN MORE THAN ONE JOURNAL.

For details WRITE OR PHONE to

R. D. MILLER
Advertisement Manager

PERGAMON PRESS LIMITED
Pergamon House,
4 Fitzroy Square,
London W.1
Phone: EUSton 4455

PERGAMON PRESS INC.
122 East 55th Street,
New York 22, N.Y.,
U.S.A.
Phone: Plaza 3-9651

THE INTERNATIONAL SPECIALISTS FOR BACK FILES AND VOLUMES OF

Research Journals

I. R. MAXWELL & CO. LTD.
Headington Hill Hall, Oxford/England

MAXWELL, MEIER & HOLMES, INC.
103 Fifth Avenue, New York 3, N.Y.

- We SUPPLY complete sets, short runs, single volumes and odd issues.
- Our policy is to pay immediate attention to inquiries and orders, large or small.
- We invite you to send us your desiderata lists, indicating gaps in your holdings.
- We BUY sets, runs and odd lots of periodicals in all fields and should like to receive lists of material available for sale.
- We frequently issue catalogues and acquisitions bulletins, and should like to hear from librarians and research scientists who do not receive them regularly.

Representative offices:

LONDON · PARIS · LOS ANGELES · FRANKFURT
BUENOS AIRES

An invitation to subscribe to this expanded Pergamon International Research Journal—

International Journal of Air and Water Pollution

The *International Journal of Air Pollution* has changed its title and coverage to enable articles to be included on the many significant aspects of water pollution and to bring together in one medium results obtained by research workers in all divisions of air and water pollution.

CONTENTS OF THIS LATEST ISSUE

F. Wipperman: Die Maximal Konzentrationen eines sich in turbulenter Strömung ausbrietenden Gases; **K. D. Hage:** The influence of size distribution on the ground deposit of large particles; **W. P. Elliott:** The vertical distribution of gas from a continuous source; **G. T. Csanady:** Some observations on smoke plumes; **C. L. Mateer:** Effect of the weekly cycle of air pollution on solar radiation at Toronto; **A. P. Altshuller** and **I. Cohen:** The gas phase reactions of nitrogen oxides with olefins; **A. P. Altshuller** and **A. F. Wartburg:** Ozone interactions with plastic and metallic materials in a dynamic flow system; **E. R. Stephens, E. F. Darley, O. C. Taylor** and **W. E. Scott:** Photochemical reaction products in air pollution; **G. H. Hepting** and **C. R. Berry:** Needle blights of White Pine—the interpretation of fume damage; **N. Jaworski, G. W. Lawton** and **G. A. Rohlich:** Aerobic sludge digestion; **J. M. Symons, R. E. McKinney, R. M. Smith** and **E. J. Donovan Jr:** Degradation of nitrogen-containing organic compounds by activated sludge; Book Reviews.

Published Bi-monthly

BOARD OF EDITORS

Air Pollution Section

Dr. R. S. SCORER,
Dept. of Mathematics, Imperial College, London

G. NONHEBEL,
Imperial Chemical Industries

Dr. C. M. FLETCHER,
Dept. of Medicine, Post-graduate Medical School, London

Dr. W. KLUG,
Institute für Meteorologie, Technische Hochschule, Darmstadt

Dr. JAMES P. LODGE,
Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Ohio

Water Pollution Section

Dr. B. A. SOUTHGATE,
Director, Water Pollution Research Laboratory, Stevenage

Prof. W. WESLEY ECKENFELDER, Jr.
Civil Engineering Dept. Manhatten College, New York

Prof. EDMUND LECLERC
Centre Belge D'Etude et de Documentation des Eaux, Liège

Assisted by an Honorary Editorial Advisory Board

Manuscripts for editorial consideration should be sent to the Member of the Board of Editors most conveniently located.

A copy of this journal and details of subscription rates gladly sent on application

PERGAMON PRESS

OXFORD · LONDON · NEW YORK

Headington Hill Hall, Oxford 4 & 5 *Fitzroy Square, London W.*1

122 *East 55th Street, New York* 22, *N.Y.*

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 1 to 9. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Chromium, cobalt and strontium in some Bureau of Standards rock reference samples

KARL K. TUREKIAN and MICHAEL H. CARR*
Department of Geology, Yale University, New Haven, Connecticut

(*Received* 15 *November* 1960)

Abstract—A method for the simultaneous determination of chromium and cobalt in rocks by neutron activation is described and results on a set of rock reference samples supplied by the National Bureau of Standards are reported. Strontium was also determined in the same materials by an emission spectrographic method calibrated by isotope dilution determined standards. It is suggested that National Bureau of Standards reference materials be used for interlaboratory comparisons and checks of accuracy.

INTRODUCTION

THE current concern over the variations in the reports on the trace-element concentrations in "standard granite" G–1 and "standard diabase" W–1 (AHRENS and FLEISCHER, 1960) has evoked two points, viz. (1) the necessity of distributing other rock and mineral types for interlaboratory checks, and (2) the need for adequate methods of establishing the accuracy of various trace analytical techniques in a wide range of rock types. Our paper, in a limited way, is concerned with both of these questions. We have undertaken to analyse both the so-called "radium standards" and the regular reference material distributed by the National Bureau of Standards for a variety of trace constituents by several analytical methods. In addition to neutron activation and mass spectrometric isotope dilution, emission spectrography has been used calibrated by standards analysed by one of the first two methods mentioned.

In this paper we will present, in some detail, the procedures used for the determination of chromium, cobalt and strontium together with the results obtained on the Bureau of Standards samples. Fuller treatment of the applications of these methods to geochemical problems are published elsewhere (TUREKIAN and KULP, 1956; TUREKIAN and CARR, 1960; CARR and TUREKIAN, 1961).

The choice of the Bureau of Standards samples, and particularly the "radium standards" for this study was based on the wide range of rock types they cover and their relative ease of availability. Indeed many laboratories probably already possess both sets having obtained them in the past for other analytical purposes. The samples are described in a circular distributed by the National Bureau of Standards in Washington, D.C., from whom the samples may also be purchased.

CHROMIUM AND COBALT

Chromium has been determined in stone meteorites by BATE *et al.* (1960) using a neutron activation technique similar in many respects to the method to be described. These authors, however, were not searching simultaneously for cobalt or the alkalis as we were, hence our analytical procedures are somewhat different.

* Present address: Dept. of Geophysics, University of Western Ontario, London, Ontario.

Cobalt has been determined in a variety of geologically interesting materials by SMALES *et al.* (1957). Our analytical procedure is different from theirs, being controlled by the desire to analyse for the above-mentioned elements in the same irradiated sample. Also we have used γ-counting rather than β-counting.

A description of our procedure for chromium and cobalt follows:

Approximately 100–200 mg of powdered rock or mineral sample is accurately weighed into a small quartz vial and the vial corked. Cobalt and chromium standards are prepared by evaporating aliquots of standard cobalt nitrate solution (1 mg Co/ml) and standard potassium chromate solution (1 mg Cr/ml) on disks of high purity "2S" grade aluminium foil. A micropipette fitted to a syringe is used as the transfer device and 25 μg of the element is the usual aliquot. These standards together with blanks of aluminium foil and aluminium foil disks containing the water from which the solutions are made, are packed into aluminium cans and irradiated in the Brookhaven reactor for a period of approximately 72 hr in a neutron flux of about 10^{13} neutrons cm^{-2} sec^{-1}.

After irradiation the samples are allowed to cool off for 2 or 3 weeks before chemical treatment. There are two advantages to this long cooling off period. The first is the increased safety factor due to the decay of the short-lived activities such as Na^{24}, K^{42} and Mg^{23}. Secondly this same decrease in activity considerably simplifies the scavenging steps.

The irradiated sample is mixed with 2 g Na_2O_2 and exactly 20 mg Co_2O_3 and 20 mg of Cr_2O_3 as carriers, and approximately 20 mg Fe_2O_3 as a holdback then fused in a zirconium crucible for 10 min. After cooling, 50 ml water are added and the mixture centrifuged. The supernate contains the alkalis, some group 2 metals, and those metals that form soluble oxysalts, including chromium. The insoluble fraction contains Fe, Co, Ni, Al, and related elements.

Procedure for chromium

The supernate is poured into a 100 ml Pyrex test tube and made neutral by adding concentrated HCl from a dropper. (Though it is preferable to add a buffer at this stage, the ammonium ion commonly added interferes with the separation and determination of the alkalis using tetraphenylboron. Hence if the alkalis are of interest it is better not to use an ammonium ion buffer.) Aluminium hydroxide is precipitated, centrifuged and discarded. To the solution a 5 per cent solution of $BaCl_2$ is added precipitating $BaCrO_4$. The remaining solution contains the alkalis and is retained if these are also to be determined. The $BaCrO_4$ precipitate is washed and dissolved in 5 ml of 6 N HCl and water added to bring the volume to 50 ml. This solution is placed in a water bath for a $\frac{1}{2}$ hr to permit any sulphate present to precipitate out as $BaSO_4$. After centrifuging and discarding any precipitate formed, the solution is brought to pH 5 by the addition of 1 N NaOH, buffered with 5 ml. each of glacial acetic acid and saturated ammonium acetate solution.

The barium chromate precipitate is then filtered with suction on to a weighed disk of Whatman no. 542 filter paper supported by a fritted glass disk and washed successively with water, ethyl alcohol and ether. After drying under an infra-red lamp, the precipitate is weighed and mounted on a metal tray for counting.

Procedure for cobalt

The insoluble fraction containing the cobalt is washed and then dissolved in 10 ml 6 N HCl. To this solution 6 N NH_4OH is added until the solution is alkaline enough to precipitate $Fe(OH)_3$ and $Al(OH)_3$. Some cobalt is occluded in the $Al(OH)_3$ precipitate and repeated precipitation gives better yields. A tracer experiment with Co indicated that approximately 5 per cent of the cobalt is retained on the precipitate with the first precipitation. To the cobalt solution are added 10 mg of Cu as $CuSO_4$ solution and HCl until acid. The solution is then saturated with H_2S to precipitate CuS. After sitting in a hot water bath for several minutes to allow the precipitate to coagulate, the mixture is centrifuged, and the supernate retained. This liquid is then made alkaline with NH_4OH and saturated with H_2S which results in the precipitation of CoS. After allowing the CoS precipitate to coagulate, the mixture is centrifuged and the liquid discarded. The precipitate is dissolved in 10 ml 6 N HNO_3 and boiled. If any sulphur is present it is removed at this point. A saturated solution of potassium hydroxide is added resulting in the precipitation of $Co(OH)_3$. This mixture is centrifuged and the precipitate retained. This is dissolved in 5 ml. 3 N HCl, and to the solution are added 5 ml glacial acetic acid and 5 ml of a 60 per cent solution of KNO_2. This mixture is allowed to stand for several hours to ensure complete precipitation of the $K_3Co(NO_2)_6$. The precipitate is filtered with suction, on to a weighed disk of Whatman no. 542 filter paper supported by a fritted glass disk and washed successively with a 5 per cent solution of KNO_2, ethyl alcohol and ether. After drying under an infra-red lamp, the precipitate is weighed and mounted on a metal tray for counting.

Counting procedure

Counting was done on a Baird-Atomic single-channel γ-ray spectrometer which is fitted with an automatic base line advance so that the whole γ-ray spectrum can be scanned. γ-Counting is preferred to β-counting as correction for self-absorption and absorption by the air is unnecessary. The cobalt 1·33-MeV γ-peak is counted with a 6-V window and the chromium 0·32-MeV γ-peak also with a 6-V window. Between each sample, standard and background counts are taken under the same conditions. This alternation of sample, standard and background counts reduces the possibility of errors due to variability in the efficiency of the counter and variability in the background counting rate. The count from each sample is corrected by simply subtracting the background count, while the count from the standards is corrected by subtracting the count from the blank aluminium foil. Radiochemical purity is ascertained by scanning the whole spectrum. With the method used no detectable contamination for either chromium or cobalt precipitates from other nuclides was found.

Sources of error

Errors involved in this technique may arise from the following causes: (1) faulty preparation of standards; (2) variation in efficiency of the counter; (3) determination of yield of chemical separation; (4) radioactive contamination; and (5) contamination previous to irradiation. An evaluation of the importance of each follows.

(1) To evaluate the errors arising from the preparation of standards, groups of

standards irradiated in the same part of the pile were counted. Statistics for cobalt on three such groups are given in Table 1. The standard deviation of the counts for these three sets is greater than that expected from counting statistics alone. This is probably due to variation in the process of standardization.

Table 1. Counting statistics on cobalt standards

	Can 1*	Can 2*	Can 3*
	(counts per minute)		
	105,518	168,872	182,479
	106,352	168,872	191,392
	103,826	166,511	194,093
	102,256	159,907	191,640
	105,105	160,630	190,185
Average	104,611	164,849	190,185
Coefficient of variation	1·40	2·48	2·08
Coefficient of variation expected from counting statistics	0·31	0·25	0·23

* The sequence of five numbers for each can represents five different standard preparations irradiated together.

Systematic errors in the standards would be the result of faulty preparation of the standard solution, errors in the measuring device or impurity of the salts used in preparing the standard solution. The procedure employed here yields results for cobalt which are systematically 10 per cent higher than those of SMALES *et al.* (1957) for standard granite G–1 and standard diabase W–1 (Table 2). Though the difference

Table 2. Comparison of cobalt values for G–1 and W–1 with SMALES *et al.* (1957) (p.p.m.)

This report			SMALES *et al.*	
	G–1	W–1	G–1	W–1
	2·4, 2·6	55, 56	1·8	54
	2·3, 2·0	50, 55	2·4	52
	2·6, 2·5	51, 54	2·1	45
	1·9, 2·8	49, 52	2·1	46
	2·7, 2·5	50, 49		45
	2·3, 2·0	47		50
Average	2·4	52	2·1	48
Standard deviation	0·25	2·6	0·25	3·5
Coefficient of variation	10·4	5·0	11·9	7·3

is small, it is statistically significant, indicating the presence of systematic biases of the two methods. Since they involve two different methods of standardization, the bias may lie in the standards. The cobalt nitrate, from which the standard cobalt solution was prepared, has a purity greater than 98 per cent and hence impurity of this salt is unlikely to have caused significant error.

There are as yet no other activation values in the literature for chromium in any of the rock standards we have analysed, hence a discussion on accuracy is not warranted.

(2) Errors due to variation in the efficiency of the counter are considered negligible since the counting was all done during a short period of time.

(3) Errors arising from faulty determination of the yield of chemical separation may arise from contamination of the precipitate, inaccurate weighing of the precipitate or the original aliquot of carrier, impurity of the carrier, or variability in the weight of the filter paper on which the final precipitate is collected. This latter gave the greatest trouble, especially in the early stages of the investigation, when small yields were obtained. This was remedied by washing the filter paper with alcohol and ether and drying under an infra-red lamp, then weighing immediately afterward before moisture was absorbed from the air. The final precipitate, plus filter paper, was treated in exactly the same way. The problems of purity of carrier and final precipitate were resolved by spectrographic assay, especially in the early stages of procedure development.

(4) Contamination from extraneous radioactive nuclides will cause errors in the counting of the samples especially when low chromium or cobalt concentrations are involved. Scans of the entire γ-ray spectrum on low-cobalt and low-chromium samples indicated that activity from sources other than cobalt-60 or chromium-51, respectively was not detectable when the above procedure is followed.

Because of the long half-life of cobalt-60, cobalt contamination from the glassware and crucibles is a real problem. This was checked by processing non-irradiated samples of rock in previously used, and hence possible contaminated zirconium crucibles and glassware. No cobalt-60 was detected. The low level of contamination is encouraged by the precautions observed in the cleaning process between runs. Each zirconium crucible, after use, is immediately subjected to a pure sodium peroxide fusion, and all the glassware is initially rinsed in a strong solution of EDTA before washing.

Because of the shorter half-life of chromium-51 the contamination problem is correspondingly smaller for this nuclide.

Strontium

Strontium by emission spectrography calibrated by isotope dilution analysed standards

The basic spectrographic techniques employed in the determination of strontium in silicate materials have been thoroughly discussed in a previous paper (Turekian *et al.*, 1957). The present data were obtained from a working curve (Fig. 1) constructed exclusively from rocks on which strontium determinations were made by the mass spectrometric isotope dilution method by Dr. Paul W. Gast of the University of Minnesota and reported in Turekian *et al.* (1957) and Gast (1960). The samples used together with their strontium concentrations are listed in Table 3. Table 4 and Fig. 1 give the resulting intensity data which are for the rocks mixed with equal parts of high purity "Spec-pure" calcium carbonate supplied by Johnson-Matthey Ltd.

We found this high purity calcium carbonate to contain about 10 p.p.m. Sr by emission spectrographic analysis. Both the working curve standards and the

samples to be determined were mixed with this calcium carbonate, hence any error due to inaccurateness in the Sr determination possible in the emission spectrographic method at low concentrations will be minimized and is generally less than the reproducibility error.

Table 3. Strontium by isotope dilution in rocks used for the working curve (Fig. 1)

No.	Description	(p.p.m.) Sr	Reference
YCR–1	composite basalt I	460	Gast (1960)
YCR–2	composite basalt II	469	Gast (1960)
YCR–3	composite basalt III	454	Gast (1960)
YCR–4	composite granite I	348	Gast (1960)
YCR–5	composite granite II	283	Gast (1960)
YCR–6	olivine basalt, Mid-Atlantic Ridge	102	Gast (1960)
Gg–1	granite	255	Turekian *et al.* (1957)
Gg–2	granite	78	Turekian *et al.* (1957)
G–1	granite	262	Turekian *et al.* (1957)
W–1	diabase	178	Turekian *et al.* (1957)

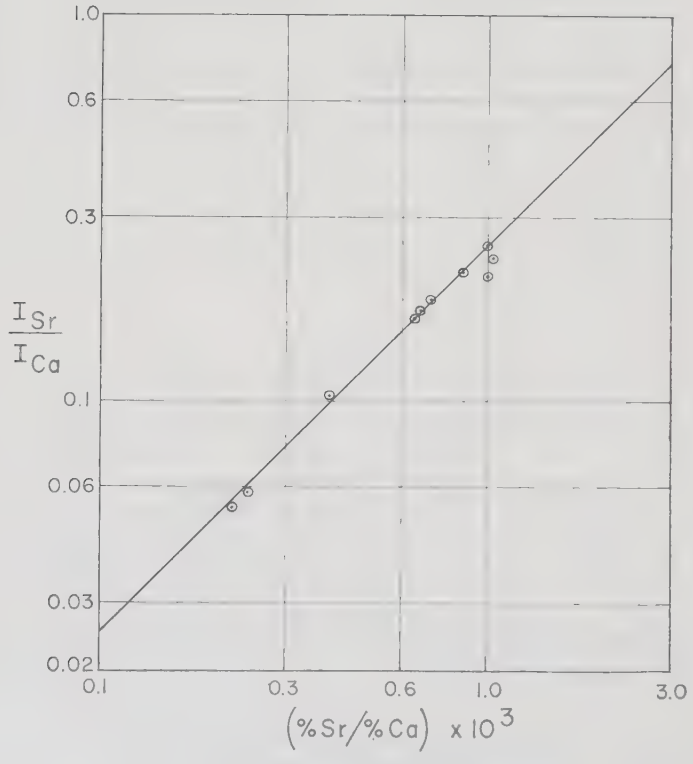

Fig. 1. Working curve for strontium.

Table 4. Spectrographic intensity ratio data for strontium standards used in the construction of the working curve (Fig. 1)

Plate		YCR–1	YCR–2	YCR–3	YCR–4	YCR–5	YCR–6	Gg–1	Gg–2	G–1	W–1
$I_{Sr\text{-}4607}/I_{Ca\text{-}4579}$	G 59–59	0·216	0·232	0·248	0·238	0·173	0·054	0·159	0·044	0·178	0·090
		0·230	0·246	0·228	0·222	0·175	0·054	0·159	0·049	0·174	0·118
	G 59–60	0·228	0·242	0·306	0·194	0·182	0·059	0·158	0·050	0·188	0·117
		0·195	0·232	0·268	0·210	0·208	0·063	0·172	0·062	0·174	0·097
	G 59–82	0·211	0·233	0·239	0·277	0·180	0·063	0·167	0·057	0·167	0·105
		0·196	0·225	0·238	0·210	0·171	0·056	0·169	0·056	0·156	0·092
Average		0·212	0·235	0·254	0·217	0·182	0·058	0·164	0·053	0·173	0·103
Coefficient of variation		7·1	3·2	11·2	7·1	7·5	7·2	3·7	12·2	6·2	11·9

Table 5. Chromium, cobalt and strontium in some "standard" rocks (all values in p.p.m.)

Sample	Rock types	Chromium	Average	Cobalt	Average	Strontium
National Bureau of Standards: "radium standards"						
SS 4975	dunite	1780, 1900	1840	154, 134	144	<5
SS 4976	limestone	7·3, 6·6	7·0	0·61, 1·2	0·9	250
SS 4977	sandstone	8·2	8·2	15*, 1·2	1·2	~5
SS 4978	basalt	101, 128	114	48	48	245
SS 4979	granite	2·9, 2·4	2·6	0·85, 0·87, 0·93	0·88	65
SS 4980	quartzite	6·3, 6·4	6·4	0·22, 0·33, 0·25	0·27	15
SS 4981	granite	1·5, 2·0	1·7	0·32, 0·29	0·30	20
SS 4982	gabbro–diorite			37, 40	38	375
SS 4983	granite	1·5, 1·4	1·5	0·44, 0·24	0·34	125
SS 4984	diabase	87, 88	88	47, 49	48	205
SS 4985	basalt	51, 53	52	49, 49	49	200
SS 4986	kimberlite	840, 910	875	64, 78	71	405
National Bureau of Standards: standard reference samples						
B of S 1a	argillaceous limestone	23, 22	23	4·8, 4·5, 2·3	3·9	2000
B of S 88	dolomite	4·4, 3·5	3·9	0·37, 0·35, 1·4	0·29	60
B of S 97	flint clay	571, 591	581	4·7, 4·1	4·4	30
B of S 98	plastic clay	126, 133	130	17, 16	16·5	205
B of S 99	soda-feldspar	5·5, 5·0	5·3	0·69, 0·92, 0·73	0·78	120
U.S.G.S. Standard Rocks						
G–1	granite	30, 31, 30, 29, 16*	30	2·4, 2·6, 2·3, 1·9, 2·0, 2·8, 2·6, 2·5, 2·7, 2·5, 2·3, 2·0	2·4	262
W–1	diabase	111, 116, 113 113, 112	113	55, 56, 50, 55, 51, 54, 49, 52, 50, 49, 47	52	178

* Not included in average.

The coefficient of variation, over long experience (Turekian *et al.*, 1957) and from the data in Table 4, is about 8 per cent for values greater than 50 p.p.m. Sr, and becomes somewhat larger as the concentration of Sr decreases.

The analyses of the carbonate rocks were made in the manner described by Turekian and Armstrong (1960).

Results

The results of the present investigation are summarized in Table 5. We have reported all the data on the samples even though, for no apparent reason there is a single very high value of cobalt in SS 4977, a sandstone, which appears to be the result of some sort of contamination. We did not process any of these materials in any metallic grinding tool but we cannot be sure that in the original preparation some inhomogeneously distributed contaminant might not have entered. We have had a great deal of trouble with standard granite G–1 with regard to chromium determinations. Our earlier spectrographic values (Turekian, 1957) were lower than the average of 30 p.p.m. reported here and the low value seems to be common among spectrographers. We have found 16 p.p.m. as one value using the techniques we report here. Previous results using less satisfactory chemical procedures gave low values as well and it is not certain that all these low values can be explained by the shortcomings of our earlier analytical procedure. We suggest that for granite G–1 the possibility of inhomogeneously distributed impurities, perhaps acquired during processing, should not be overlooked.

The strontium values are the average of duplicate determinations. The values for G–1 and W–1 are the isotope dilution values reported in Table 3 taken from a previous paper (Turekian *et al.*, 1957).

Future work

We are at present refining a technique for the determination of rubidium and caesium in the same aliquot of irradiated rock used for chromium and cobalt determinations.

Other elements with long enough half-lives to be isolated leisurely from the same aliquot as the Cr, Co, Rb and Cs include: Sc, Zn, Se, Zr, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, Ta, W, Os. For shorter irradiation, shorter "cooling" periods and a little more risk, several other elements are subject to essentially simultaneous determinations from a single irradiated aliquot.

In the realm of isotope dilution controlled emission spectrography, because of the ready availability of a relatively large number of rocks and minerals of various types in which Ba and Pb have been determined by isotope dilution it is possible to devise a spectrograhpic scheme which can have the same claims to accuracy as the strontium method.

Conclusion

The analyses of the readily available Bureau of Standards reference rock samples and "radium standards" for Cr, Co and Sr reported here should encourage the use of these materials for interlaboratory checking for these and other trace elements.

In addition the prospect of obtaining accurate results using neutron activation

and isotope dilution for a large range of elements should encourage calibration of other analytical techniques for a large range of rock types.

Acknowledgement—This research was supported in large part by a grant from the National Science Foundation.

References

Ahrens L. H. and Fleischer M. (1960) Report on trace constituents in granite G–1 and diabase W–1. Second report on a cooperative investigation of the composition of two silicate rocks—IV *Bull. U.S. Geol. Surv.* **1113,** 83–111.

Bate G. L., Potratz H. A. and Huizenga J. R. (1960) Scandium, chromium and europium in stone meteorites by simultaneous neutron activation analysis. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **18,** 101–107.

Carr M. H. and Turekian K. K. (1961) The geochemistry of cobalt. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **23,** 9–60.

Gast P. W. (1960) Limitations on the composition of the upper mantle. *J. Geophys. Res.* **65,** 1287–1297.

Smales A. A., Mapper D. and Wood A. J. (1957) The determination, by radioactivation, of small quantities of nickel, cobalt and copper in rocks, marine sediments and meteorites. *Analyst* **82,** 75–88.

Turekian K. K. (1957) Additional trace element analyses of standard granite G–1 and standard diabase W–1. *Science* **126,** 745–746.

Turekian K. K. and Armstrong R. L. (1960) Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite–aragonite ratios of some recent molluscan shells. *J. Mar. Res.* **18,** 133–151.

Turekian K. K. and Carr M. H. (1960) The gochemistries of chromium, cobalt and nickel. *Report XXI Session, Intern. Geol. Congr. Copenhagen* Pt. I, pp. 14–26.

Turekian K. K., Gast P. W. and Kulp J. L. (1957) Emission-spectrographic method for the determination of strontium in silicate materials. *Spectrochim. Acta* **9,** 40–46.

Turekian K. K. and Kulp J. L. (1956) The geochemistry of strontium. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **10,** 245–296.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 10 to 22. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The nature of dust collected at high altitudes

E. L. Fireman* and G. A. Kistner*

(*Received* 23 *November* 1960)

Abstract—Dust was collected from the atmosphere at altitudes above 40,000 feet by devices mounted on airplanes or balloons. The spatial density of the dust particles larger than 3 microns varied from less than one per five cubic meters to twelve particles per cubic meter. The particles appeared to be present in the form of dust clouds. Individual particles were analyzed for the elements, iron, nickel, cobalt, manganese, chromium, copper, and zinc with an electron-probe microanalyzer, and for aluminum and cobalt by neutron activation. Sixty-five specimens were analyzed. Most particles contained from 0·1% to 90% iron while some contained copper, zinc, or manganese in addition. None had detectable amounts of nickel, cobalt, or chromium. An upper limit of 30,000 tons per year for the entire earth was obtained for the accretion rate of particles between 3 and 30 microns in size with an iron-nickel-cobalt ratio similar to that of meteorites. Many of the particles could represent possible terrestrial contamination, but this explanation is improbable for the iron-manganese particles.

Introduction

In 1876 Sir John Murray (1876) obtained evidence that magnetic spherules taken from deep-sea deposits were of cosmic origin. This result has been confirmed and extended during recent years. From deep sea deposits Pettersson (1955) and Laevastu and Mellis (1955) magnetically separated spherules with diameter larger than 35 microns and found them to be similar to those described by Murray. Hecht and Patzak (1958), using a colorimetry method, analyzed a 50-microgram collection of these spherules and found that the iron-nickel-cobalt ratio was similar to that in iron meteorites. Smales, Mapper, and Wood (1958), using a neutron activation method, found that the nickel–cobalt–copper ratio in a collection of these spherules was also similar to that in iron meteorites. Castaing and Fredriksson (1958) for the first time used an electron-probe to analyze individual deep sea spherules of 50- to 60-micron diameter. The results on iron, nickel, and cobalt agreed with those of the earlier workers and Castaing and Fredriksson were able to extend the accuracy and the detail of the work. Hunter and Parkin (1960) with improved techniques obtained deep sea spherules as small as 15-micron diameter.

The cosmic origin of the larger deep-sea spherules is indicated by their chemical composition, which is identical with that of iron meteorites. Whether these spherules existed as small extra-terrestrial particles that were completely preserved during their atmospheric passage, or whether they were produced by air friction from large iron meteorites as they passed through the atmosphere, was not decided by these studies. To solve this problem and to examine in a more general way the nature and quantity of interplanetary dust accreted by the earth, Buddhue (1950), Hodge and Wildt (1958), Pettersson (1958), Parkin and Hunter (1959), Junge, Chagnon and Manson (1960), and Crozier (1960), have studied dust collected from the atmosphere.

The extraction and identification of cosmic material from the atmosphere is a far more difficult problem than the extraction and identification of magnetic iron-nickel spherules in deep sea sediments. The very slow sedimentation rate on the

* Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge, Mass.

floor of the deep sea highly concentrates the cosmic spherules. Furthermore, contamination from industrial sources is absent in the deep sedimentary layers. In the atmosphere, dust from many terrestrial sources is constantly introduced. The dust includes sand grains, volcanic ash, and industrial debris. Some of these materials, particularly olivine sands, contain such large concentrations of iron and nickel that bulk analysis of atmospheric dust is of doubtful significance.

It is reasonable to expect a higher percentage of extra-terrestrial dust at high rather than at low altitudes. For the present study, dust was collected at heights above 40,000 feet and individual particles have been analyzed for a number of chemical elements.

The results indicate that at high altitudes very few particles occur with nickel and cobalt concentrations similar to those found in iron meteorites. The deep-sea spherules are therefore probably produced by friction during the passage of large iron meteorites through the atmosphere. Some of the high altitude particles have a chemical composition different from that of particles at sea level. The most interesting of these are the manganese-iron particles.

Collecting Procedure

Three types of collecting devices were used. The first collector, constructed solely from 24S and 61S aluminium, was mounted above the cockpit of an airplane flown by Project Jetstream, Edwards Air Force Base, on flights arranged by the Geophysics Research Directorate at Cambridge, Mass. A solenoid-operated shutter covered an air intake hole of 6-mm diameter at the front of the collector and six inches above the skin of the plane. At an altitude above 40,000 feet the pilot opened the shutter by pressing a switch. The air entered the intake, passed into a chamber of 2-cm diameter and 4-cm length, passed through a millipore filter paper at the back of the chamber, and on to the outside. The filter was supported by a wire screen and was in a removable housing which was installed shortly before a flight. Immediately after the flight the filter was returned to a dust free container.

The second collector, an improved version of the first, had more streamlining for better exterior air flow, a more compact shutter, and a better filter housing that allowed the installation of fresh filters with a minimum of time, movement, and contamination. This collector was mounted near the nose and 12 inches from the skin of a B-52 airplane flown by the Boeing Airplane Company.

The third collector was an entirely different type, and was mounted on the top of a stratospheric balloon. The device consisted of six glass microscope slides that were coated with a thin film of silicone oil and were protected from the air at low altitude by two plastic cover plates. The plastic covers were recessed in the center to hold the slides and were sealed near the edge by an O-ring. The coverplates and slides were carefully prepared in a dust-free box. At 50,000 feet a pressure switch activated a mechanism that opened the cover plates and exposed the slides. After the balloon had remained at an altitude of between 80,000 and 90,000 feet for three hours, the mechanism returned the plates to their original sealed position. The six microscope slides provided a total collecting area of 30 square inches.

Contamination

The worst problem in all phases of the experiment is the contamination of the sample with non-stratospheric dust. The collecting filter may be contaminated when it is manufactured or packaged, when it is installed, when it is flown, or when it is dismounted. The sample may be contaminated during laboratory preparation or analysis.

We have reduced the amount of contamination by selecting the cleanest filters obtainable, carefully washing the microscope slides with distilled water, preparing the filters and slides in a dust free box, constructing the collectors out of aluminium or plastic, and placing the collector on the forward part of the airplane or on top of the balloon. Since our procedure has yielded a smaller amount of extra-terrestrial dust than that previously reported in the literature, we conclude that our samples were less contaminated than those collected by others.

Number of particles

Since transparent particles are very abundant at low altitude and appear to be terrestrial in origin, only opaque particles were counted,* classified, and chemically analyzed. Their spatial density can be estimated from the number of particles collected and from the swept volume, the volume of space swept by the intake hole on the collector. The first collector swept approximately 18 cubic meters per hour; the exposure times on sixteen flights ranged from zero minutes to three hours. The number of opaque particles with dimensions larger than 3 microns ranged from 19 to 99. Although the number of opaque particles found on filters taken directly from the manufacturer's box was negligible, some contamination occurred while the filter was being mounted or removed from the aircraft, as shown by the fact that filters that were flown but not exposed, or exposed very briefly, contained some particles. In fact, this number was as high as 63 on one unexposed flight with the first collector.

More care was taken with the second collector, flown on a B-52 plane by the Boeing Company, so that on filters that were flown but not exposed the number of particles was consistently low, the values being 17, 29, and 32 particles for three such flights. The volume swept by the second collector was 25 cubic metres per hour. Ten flights with exposure times up to 60 minutes at altitudes between 40,000 and 50,000 feet were made with this collector. The number of collected opaque particles ranged from 17 in a 15-minute exposure, a low background value, to 128 in a 20-minute exposure. Some flights yielded fewer than one particle per five cubic meters of swept volume, which is the statistical limit of the background. Other flights obtained a significant number of particles above the background level; the highest was twelve particles per cubic meter, collected on April 3, 1959. A rough average value for the spatial density of opaque particles in all flights would be one particle per cubic meter.

The particles were classified into four types: spherules, shiny particles, non-shiny particles, and highly irregular particles. Figs. 1 through 4 are photomicrographs of typical particles of each type. Most of the collected particles were between

* The visual scanning of the collections on the filter papers and slides was carried out by Dr. P. Hodge with the assistance of H. C. Rhee, who have kindly allowed the use of their results prior to publication.

Fig. 1. Spherule (6-micron diameter)

Fig. 2. Shiny particle (60 × 30 microns)

Fig. 3. Non-shiny particle (12 5 microns)

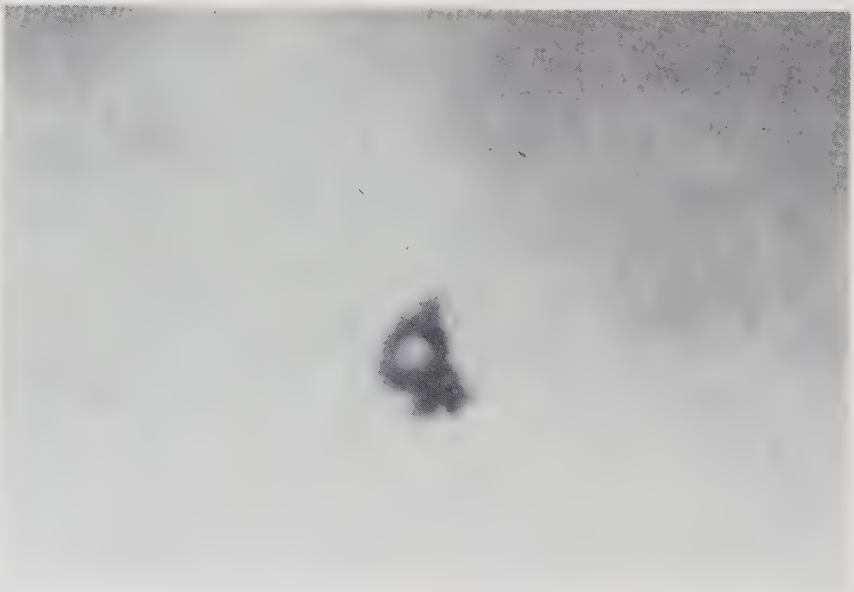

Fig. 4. Highly irregular particle (18 × 10 microns)

3 and 10 microns in size. The size distribution in the 3- to 30-micron range can be described by an inverse third power law; the number of particles decreases as the reciprocal of the third power of the largest dimension.

Methods of Analysis

A tungsten needle with a point of 20-micron diameter is used to pick up a selected particle from the filter paper or glass slide. The particle easily adheres to the needle by the electrostatic attraction. Transferred to the chemical analysis unit, the needle is placed with its point in a small drop of water, and electrically vibrated. The surface tension of the water helps to remove the particle from the needle and to keep it at the desired location. The water evaporates leaving the particle ready for analysis.

Two methods of chemical analysis were used: electron-probe microanalysis and neutron activation.

The electron-probe, designed and constructed by Dr. F. Behn Riggs, has a 36 keV electron beam, approximately 10 by 20 microns, with an intensity such that 10,000 counts per second are obtained for the iron Kα X-ray from a pure iron sheet. The elements Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn are measured by the characteristic X-rays emitted when the particle is bombarded with the electron beam. Samples of pure elements that serve as standards are mounted on a glass microscope slide with an epoxy cement; a transparent coat of aluminium is vaporized over the surface of the slide. The conducting aluminium coat is necessary for the proper operation of the electron-beam, and the transparency allows observation of the particles when they are bombarded with the electron beam. The background counting rate from the slide was 30 counts per second; an increase of 10 counts per second above this level could easily be measured.

The seven elements measured could be detected in concentrations less than 0·1 per cent if the area of the particle was larger than the beam. If the area was smaller than the beam, measurements with test particles indicated that the detectable concentration was roughly inversely proportional to the area of the particle. The detectable concentration in a 6 μ spherule is approximately 0·5 per cent. Although the electron-probe analysis is supposed to be non-destructive, the process severely altered the appearance of the particles.

In addition to the material collected at high-altitude, a number of other specimens in the same size range were analyzed for comparison. These included scrapings from iron meteorites, dust collected on the roof of a building and in the laboratory and particles of 24S and 61S aluminum alloy and of brass. These samples were handled and analyzed in the same way as the high altitude particles, and served as controls. Because of instrumental uncertainties and uncertainties in the area and thickness of the particle, the measurement of the absolute concentration of a given element is uncertain to a factor of three. The ratio of the concentration of the elements, however, is determined to an accuracy of 20 per cent.

For analysis by neutron activation the high altitude particles were individually packaged in thin polyethelene or Mylar envelopes and irradiated by slow neutrons in the Brookhaven reactor, with a flux of 10^{13} neutrons/cm^2 sec, or the M.I.T. reactor, with a flux of 5×10^{12} neutrons/cm^2 sec. At Brookhaven there were good

handling facilities so that the time between the end of the irradiation and the start of the counting could be as short as three minutes. The short period of time was ideal for measuring the aluminium and cobalt activities, with half-lives of 2·3 minutes and 10·5 minutes. Counts were made with a 100-channel pulse analyzer using a NaI crystal and a photomultiplier. The particle was removed from the irradiated envelope and placed in a clean envelope, for low background counting. Less than 0·1 per cent cobalt and 5 per cent aluminium were measured in 10-micron particles. The plastic envelope would not withstand the high temperature in the Brookhaven reactor for more than thirty minutes. The M.I.T. reactor operates at low temperature so that the plastic envelopes were not affected by longer irradiation times.

Results

Fifty particles collected at high altitudes by airplane flights and eight from the balloon flight were analyzed with the electron probe. Seven particles from airplane flights, two spherules from glacier ice, and one spherule taken from the atmosphere at Sacramento Peak were analyzed by neutron activation. The data are summarized in Tables 1 through 9.

Nickel was not detected in any of the particles collected above 40,000 feet. The sensitivity of the electron probe method for nickel is very high. The lack of detectable nickel indicates that in the particles of 6-micron size the concentration is less than 1 per cent. In fifteen of the high altitude particles the iron content was so high that the nickel-to-iron ratio was less than 0·03. Cobalt could not be detected in any of the high altitude particles analyzed with the electron probe, or by neutron activation, even though the latter method has a detection sensitivity for cobalt of 0·1 per cent for 6-micron particles. Thus only a small fraction, less than 10 per cent, of the opaque particles larger than 3 microns had a chemical composition similar to that of meteorites. Nickel and cobalt were easily measured in small particles scraped from iron meteorites.

Chromium was not detected in any of the particles collected at high altitudes, although it was easily measured in particles of 10-micron size that were scraped from a piece of aluminium alloy 61S, which contains about 1 per cent of chromium.

Iron was the element most frequently detected in the high altitude particles. Forty of fifty particles from airplane flights and seven of eight particles from balloon flights contained enough iron to be measurable with electron probe analysis.

The elements found in many particles obtained by the first collector but not in those from other collectors were copper and zinc. Copper was measured in thirteen particles; in twelve, the copper-to-iron ratio was between 0·2 and 1·3 and the iron concentration was about 1 per cent. Four of these particles contained zinc in approximately the same concentration as copper. Nine other particles contained zinc and iron in a concentration of about 1 per cent, but no copper. Since some of the particles analyzed by neutron activation had been obtained with the first collector, constructed entirely from aluminium, and since three out of seven of these particles had aluminium as the principal constituent, the particles containing copper and zinc could have come from an aluminium alloy. The alloy used in the construction of the collector was 24S aluminium, which in bulk analysis contains 4 per cent

Table 1. Electron-probe detection limits for measured elements relative to iron

Iron Kα X-ray (Counts/sec)	Mn/Fe	Cr/Fe	Co/Fe	Ni/Fe	Cu/Fe	Zn/Fe
10	0·63	0·83	1	0·5	0·35	0·35
30	0·2	0·28	0·3	0·2	0·12	0·12
100	0·63	0·083	0·1	0·05	0·035	0·035
300	0·02	0·028	0·03	0·02	0·012	0·012
1000	0·0063	0·0083	0·01	0·005	0·0035	0·0035
3000	0·002	0·0028	0·003	0·002	0·0012	0·0012

Table 2. March 3, 1958, flight with first collector, 5-minute exposure, altitude above 40,000 feet

Size of selected particle (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (Approx.)	Elements, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn
5 (spherule)	5	2	l.d.
20 × 20	5	0·1	l.d.
75 × 20	360	9	l.d.
35 × 35	5	0·1	l.d.

l.d. = less than detection limit.

Table 3. March 12, 1958, flight with first collector, 10-minute exposure, altitude above 40, 000 feet

Size of selected particles (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Cu/Fe	Zn/Fe	Mn, Cr, Co, Ni
30 × 20	9	0·08	l.d.	l.d.	l.d.
30 × 15	480	5·3	l.d.	0·027	l.d.
45 × 25	100	1	1·3	l.d.	l.d.
20 × 10	30	0·5	l.d.	0·31	l.d.
35 × 25	230	2·1	0·48	l.d.	l.d.
50 × 30	37	0·36	0·7	0·5	l.d.
12 × 12	96	2·6	0·34	l.d.	l.d.
12 × 10	57	1·8	0·18	0·1	l.d.
15 × 2	30	2	l.d.	l.d.	l.d.
10 × 8	30	2	l.d.	l.d.	l.d.
30 × 15	1920	30	l.d.	0·84	Mn/Fe = 0·01
12 × 12	59	1·6	l.d.	l.d.	l.d.

l.d. = less than detection limit.

copper and contains iron only as an impurity. For comparison, a series of measurements was made with small particles of 24S aluminium. The copper-to-iron ratio ranged from 12 to 100, and in most particles zinc could not be detected. It therefore appears that only a very unusual 24S aluminium particle would have a copper-to-iron ratio of 1. A tube casing of the collector was made of the 61S aluminum alloy; although it seemed unlikely that particles from this outside tube could have reached

the interior of the collector, a series of measurements was made on small particles of 61S aluminum. All had appreciable amounts of chromium, and are quite different from the particles collected. We therefore conclude that very few of the particles containing copper and iron or zinc and iron came from the collector. However, there is an aluminium alloy called Alclad, used in the skin of airplanes, which could give particles similar in composition to most of those containing copper, iron, and zinc. Since the first collector was mounted only 6 inches from the airplane skin above the cockpit, and since only this collector yielded particles of this type, we conclude that these particles possibly came from the skin of the airplane flown by Project Jetstream.

Of the dust particles collected in the laboratory or on the building roof, some contained iron as the only measurable element, and some contained none of the analyzed elements in detectable amounts. Particles of these two types found in the high altitude collections should probably be regarded as contaminants. The remainder of the analyzed particles obtained by the first collector were in this category. Of the material obtained from the second collector, mounted near the nose and 12 inches from the skin of a B-52 plane, only three particles were analyzed but the results were extremely interesting (Table 7). The filter had been exposed for 20

Table 4. May 1, 1958, flight with first collector, 20-minute exposure, altitude above 40,000 feet

Size of selected particles (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Cu/Fe	Zn/Fe	Mn, Cr, Co, Ni
20 × 15	10	0·11	l.d.	l.d.	l.d.
15 × 8	1360	41	l.d.	l.d.	l.d.
12 × 6	100	6	l.d.	l.d.	l.d.
30 × 30	<5	<0·03	l.d.	l.d.	l.d.
30 × 20	20	0·18	111	4·6	l.d.
15 × 12	380	7·7	l.d.	l.d.	l.d.
40 × 15	3300	30	l.d.	l.d.	l.d.
15 × 15	74	1·2	l.d.	l.d.	l.d.
80 × 40	50	0·45	l.d.	l.d.	l.d.

l.d. = less than detection limit.

minutes at 42,000 feet, and yielded 128 particles and 8 perfect spherules. One typical spherule of 6-micron diameter contained approximately 90 per cent iron and 10 per cent manganese, and no detectable amounts of other elements. For comparison, note that three spherules obtained by the first collector (see Tables 2 and 5) had no detectable amounts of the measured elements. One spherule from the balloon collection had no detectable amounts of the measured elements; another had only 0·6 per cent of iron with no detectable amounts of the other elements (see Table 8). Several spherules from dust in the laboratory and from a building roof also had no detectable amounts of the measured elements. These spherules are probably hollow bubbles with extremely thin shells. The spherules obtained on the B-52 flight are the only ones that consist entirely of measurable elements.

A second particle from the B-52 flight measured 20 by 30 microns; it also contained only iron and manganese. The iron-to-manganese ratio was 40 and the iron

Table 5. September 4, 1958, flight with first collector, 30-minute exposure, altitude above 40,000 feet

Size of selected particle (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Cu/Fe	Zn/Fe	Mn, Cr, Co, Ni
10 × 6	200	14	l.d.	l.d.	l.d.
9 (spherule)	5	0·6	l.d.	l.d.	l.d.
18 × 12	116	2·5	l.d.	0.48	l.d.
25 × 10	20	0·34	l.d.	l.d.	l.d.
12 × 8	5	0·5	l.d.	l.d.	l.d.
18 × 12	50	1·0	l.d.	0.48	l.d.
15 × 15	260	4·7	l.d.	l.d.	l.d.
15 × 6	84	3·5	l.d.	l.d.	l.d.
9 × 6	44	3·3	l.d.	l.d.	l.d.
9 × 8	60	33	l.d.	l.d.	l.d.
25 × 15	120	1·3	l.d.	0.11	l.d.
14 × 8	5	0·4	l.d.	l.d.	l.d.
3 (spherule)	5	5	l.d.	l.d.	l.d.
12 × 6	30	1·8	l.d.	l.d.	l.d.
12 × 9	20	1·3	l.d.	l.d.	l.d.
10 × 6	40	3·3	l.d.	l.d.	l.d.
15 × 8	100	4·1	l.d.	l.d.	l.d.

l.d. = less than detection limit.

Table 6. January 28, 1958, flight with first collector, 58-minute exposure, altitude above 40,000 feet

Size of selected particle (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Cu/Fe	Zn/Fe	Mn, Cr, Co, Ni
25 × 15	70	0·54	l.d.	·28	l.d.
12 × 9	20	0·43	1·04	l.d.	l.d.
40 × 20	45	0·36	0·62	0·62	l.d.
15 × 10	70	1·5	l.d.	0·88	l.d.
35 × 25	65	0·53	l.d.	0·28	l.d.
25 × 15	90	0·74	l.d.	l.d.	l.d.

l.d. = less than detection limit.

Table 7. April 3, 1959, B-52 plane flight with second collector, 20-minute exposure, altitude 42,000 feet, velocity 844 km/hr

Size of selected particle (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Mn/Fe	Elements Cr, Co, Ni, Cu, Zn
6 (Spherule)	360	90	0·10	l.d.
30 × 20	1700	22	0·025	l.d.
12 × 15	<5	<0·3	l.d.	l.d.

l.d. = less than detection limit.

concentration was about 20 per cent. A third particle from this flight, measuring 12 by 15 microns, was fragile and broke into two pieces when placed on the analyzing slide. None of the relevant elements could be detected in the pieces.

Among the eight particles from the balloon flight, two contained iron and manganese with no detectable amounts of the other elements (see Table 8). The first particle, with 22 per cent iron, showed a manganese-to-iron ratio of ·01; the second

Table 8. December 9, 1959 balloon flight

Size of selected particle (microns)	Iron Kα X-ray (Counts/sec)	% Fe (approx.)	Mn/Fe	Elements Cr, Co, Ni, Cu, Zn
35 × 25	660	22	0·01	l.d.
30*	82	3	10	l.d.
18 × 18	100	5	l.d.	l.d.
24 (Spherule)	20	0·6	l.d.	l.d.
40 × 30	19	0·3	l.d.	l.d.
35 × 20	2650	45	l.d.	l.d.
30 (Spherule)	5	0·1	l.d.	l.d.
40 × 25	30	0·5	l.d.	l.d.

* The particle was crushed into pieces when it was being mounted.
l.d. = less than detection limit.

Table 9. Various particles analyzed by neutron activation

Source	Size (microns)	% Aluminium	% Cobalt
Glacier ice‡	15 (spherule)	<1	<·05
Glacier ice‡	15 (spherule)	<1	<·05
Sacramento Peak	10 (spherule)	<4	<·1
First collector*	12 × 18	100†	<·03
First collector*	15 × 20	80†	<·02
First collector*	15 × 15	80†	<·03
First collector*	30 × 60	<1	<·01
First collector*	7 (spherule)	<10	<·1
First collector*	5 × 12	<20	<·1
First collector*	20 × 40	<1	<·01

* Exposure time of 22 minutes at altitude above 40,000 feet.
† Based on a particle thickness of 8 microns
‡ Sample collected by Dr. P. Hodge from a depth of 45 feet in the Paradise Glacier, Mt. Rainier, Washington.

with 30 per cent manganese, contained ten times more manganese than iron. There is an uncertainty of about a factor of three in the absolute concentrations of the elements determined by the electron probe.

Table 9 summarizes the results on ten particles, from three sources, that were analyzed by neutron activation. Two of the particles were 15 μ spherules from old glacier ice; one was a 10 μ spherule collected from the air at Sacramento Peak, New Mexico (9300 feet altitude); the other seven particles were obtained on an airplane flight by the first collector. None of the particles had detectable amounts

of cobalt. Three of the seven from the plane flights had appreciable amounts of aluminium.

Beta activity with 2·6-hour half-life was found in the 10 μ spherule from Sacramento Peak after four hours irradiation in the MIT reactor. This activity was probably caused by small amounts of manganese in the spherule. Either a manganese concentration of ·05 per cent or a nickel concentration of 30 per cent would account for the observed beta activity.

Conclusions

The measurements indicate that particles collected from the atmosphere at altitudes above 40,000 feet have a chemical composition that is very different from that of the deep-sea spherules. Fewer than ten per cent of the high altitude particles contain iron, nickel and cobalt in meteoritic proportions. If our dust collections above 40,000 feet altitude contain a significant amount of extra-terrestrial material, the chemical composition of cosmic dust is quite different from that of ordinary meteorites.

The spatial density of opaque dust particles at high altitudes varies considerably. On several flights, less than one particle was collected from five cubic metres of volume. On one flight, however, 12 particles per cubic metre were collected, indicating a dust cloud. The average particle density from all flights was approximately one particle per cubic metre. Since less than ten per cent of these particles contain iron, nickel, and cobalt in meteoritic proportions, less than one particle with a meteoritic chemical composition occurs in a volume of ten cubic metres above 40,000 feet altitude.

The size distribution and the falling speeds of the particles are necessary for an estimate of the rate of accretion of the high altitude dust by the earth. Most of the collected particles were between 3 and 30 microns in size. The number of particles decreased rapidly with increasing size, and very few particles larger than 30 microns were collected. In fact, no particle larger than 30 microns was collected on the flights made with the second collector. The size distribution in the 3- to 30-micron range is best described by an inverse third-power law: the number of particles decreases as the reciprocal of the third power of the largest dimension. We tended to select the largest particles for chemical analysis; Tables 2 through 9 reflect this tendency. As an upper limit, the value of 2×10^{-16} g/cm^3 is obtained for the amount of meteorite-like material in the form of particles whose sizes range between 3 and 30 microns at the collection altitude. This upper limit is obtained by combining the value of one particle per 10 cubic metres with the size distribution indicated by the inverse third-power law. Since the falling speed of these particles, according to Stokes law, is approximately one cm per second (Junge *et al.*, 1960), an upper limit to the accretion rate is 2×10^{-16} g/cm^2 sec, or 30,000 tons per year for the entire earth.* This value applies to particles between 3 and 30 microns in size, having an iron-nickel-cobalt ratio similar to that of meteorites. If all the opaque particles between 3 and 30 microns in our collections were extra-terrestrial, an accretion rate of 300,000 tons per year would result.

Pettersson and Fredriksson (1958) estimate the sedimentation rate of the

* A detailed calculation is given in Appendix I.

deep-sea spherules to be a few thousand tons per year, a rate consistent with our results.

From bulk analysis of atmospheric dust collected at Mt. Haleakala, Hawaii, Pettersson (1958) estimated the accretion rate of nickel-bearing cosmic dust to be 14 million tons per year. This figure is inconsistent with our measurements. The dust collected at Mt. Haleakala may be affected by the presence of Hawaiian sand particles; these sands are practically pure olivine and are noted for their high nickel and iron content. A less likely explanation is that the nickel-bearing cosmic dust is not present as opaque particles in the 3- to 30-micron size range.

Iron-manganese particles were found (see Tables 7 and 8) on two flights with different types of collectors. Iron-manganese particles were not found among the most probable sources of contamination. We believe that, of all the particles analyzed, these particles have the highest probability of being extra-terrestrial in origin. Since manganese does not occur in high abundance in meteorites, the manganese-iron particles, if extra-terrestrial, must have a non-meteoritic origin. This origin might be either the zodiacal dust cloud (Whipple, 1950) or the frequent disintegration of cometary meteors. Either source (Öpik, 1956; Whipple, 1959) would produce atmospheric dust at high altitude, and would not cause large chunks of material to fall on the earth.

It is interesting to note that manganese ferrides and nickel ferrides exist in unusually high concentrations in deep-sea deposits. The red clay of the deep sea has an average manganese content of 9430 parts per million (Landergren, 1954) compared to an average value of 1000 in igneous rocks. A core from the Romanche Deep had an average nickel content of 138 parts per million (Landergren, 1954) compared to 80 for the average igneous rock. A number of theories have been proposed to account for the high concentration of manganese and nickel in deep sea deposits, (Murray, 1876; Correns, 1937; Goldberg and Arrhenius, 1957; Pettersson, 1959). Pettersson (1959) suggests that the high manganese content is caused by suboceanic volcanic action, and that the high nickel content results from the accretion of extra-terrestrial material.

Öpik (1956) on the basis of a deposition rate of 0·4 mm per 1000 years for red clay estimated that an accretion rate of a million tons of meteoritic material per year for the earth is necessary to account for the excess nickel in the deep sea sediments. The stratospheric particles of 3- to 30-micron size can at most account for 30,000 tons per year. However, equation (3) in Appendix I shows that the amount of stratospheric material accreted by the earth increases proportionately to the mass of the largest particles. Although the number of large particles is very small, they determine the mass accreted by the earth. In order to account for the nickel excess in the deep sea sediments, it is necessary for us to extrapolate our results to particles of 100 microns in size. This extrapolation would give a manganese excess in the deep-sea sediments larger than the nickel excess; however, it may not account for all of the manganese observed in deep-sea sediments.

Acknowledgements—The writers are indebted to Dr. F. B. Riggs, Jr. for the use of his electron-probe microanalyzer, to Mr. H. C. Rhee for his skill in handling the small particles, to Dr. P. Hodge for the results of the visual scanning, to Dr. F. W. Wright for assistance in obtaining the collections, to Mr. K. Covey for constructing the collectors, and to Mr. R. Rados of GRD

and to the Boeing Airplane Company for the airplane flights. We are indebted to Prof. F. L. Whipple for his constant encouragement and support. This work was supported in part by Air Force Contract Nos. AF19(604)-1901 and AF18(600)-1596.

Appendix I

Calculation of Accretion Rate

Let l = average dimension of a particle, and let Ndl = number of opaque particles per cm³ with an average dimension between l and $l + dl$ at the collecting altitude.

According to the inverse third-power size distribution,

$$N = C/l^3 \tag{1}$$

where C is a constant. The average particle density from all flights was approximately one particle per cubic metre; therefore

$$\int_{3\times10^{-4}\text{cm}}^{3\times10^{-3}\text{cm}} Ndl \doteq 10^{-6} \text{ particles/cm}^3. \tag{2}$$

It follows that $C \doteq 1{\cdot}8 \times 10^{-13}$/cm.

If ρ is the density of the particle, the mass of the particle is approximately $(\pi/6)\rho l^3$. Let us take $\rho = 2\text{g/cm}^3$.

According to Stokes Law the falling velocity, v, of a particle is proportional to the square of its dimension; therefore, $v = Al^2$ where A is a constant. According to the best estimate (Junge *et al.*, 1960), a spherule of 20-micron diameter with a density of 2g/cm³ has a falling velocity of 3·2 cm/sec so that the constant $A = 8 \times 10^5$/cm sec.

The mass falling through a cm² per second is

$$M = \int_{3\times10^{-4}\text{cm}}^{3\times10^{-5}\text{cm}} (C/l^3)(Al^2)\left(\frac{\pi}{6}\rho l^3\right) dl = \frac{\pi CA\rho}{18}\left[l^3\right]_{3\times10^{-4}\text{cm}}^{3\times10^{-3}\text{cm}}. \tag{3}$$

If the above values for the constants are substituted into expression (3) the rate of accretion is

$$M = 1{\cdot}4 \times 10^{-15} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}. \tag{4}$$

If this value is expressed as tons per year over the entire earth, M becomes 230,000 tons per year. Since less than ten per cent of the matter contains nickel and cobalt in meteoritic proportions, one obtains an upper limit of 30,000 tons per year for meteoritic particles between 3 and 30 microns in size.

References

Buddhue J. D. (1950) *Meteoritic dust.* University of New Mexico Press.

Castaing R. and K. Fredriksson (1958) Analysis of cosmic spherules with an X-ray micro-analyzer. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **14,** 114.

Correns C. (1937) Die Sedimente d. Âq. Atl. Oceans. *Wiss. Ergbn. Dtsch. Atlantic Exped. Meteor* **3,** 3.

Crozier W. D. (1960) Black, magnetic spherules in sediments. *J. Geophys. Res.* **65,** 2971.

Goldberg E. and Arrhenius G. (1957) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **13,** 153.

Hecht F. and Patzak R. (1957) Chemische Analyse von in Tiefseesedimenten gefunden in mikroskopischen Kügelchen vermulich kosmischen Ursprungs. *Astronaut. Acta* **3,** 47.]

Hodge, P. W. and Wildt R. (1958) A search for airborne particles of meteoritic origin. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **14,** 126.

Hunter W. and Parkin D. W. (1960) Cosmic dust in recent deep sea sediments. *Proc. Roy. Soc.* A **255,** 382.

Junge C. E., Chagnon C. W. and Manson J. E. (1960) *Stratospheric Aerosols.* Geophysics Research Directorate Report, Mass.

Landergren S. (1954) Reports Swedish Deep-sea Expedition, Vol. VII, Fasc, 2. Göteborg.

Laevastu T. and O. Mellis (1955) Extraterrestrial material in deep-sea deposits, *Trans. Am. Geophys. U.* **36,** 385.

Murray J. (1876) *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **9,** 255.

Öpik E. J. (1956) Interplanetary dust and terrestrial accretion. *Irish Astron. J.* **4,** 84.

Parkin D. W. and Hunter W. (1959) Cosmic dust in the atmosphere. *Nature. Lond.* **183,** 732.

Pettersson H. (1955) Festschrift for Broström T. E., Göteborg, Sweden.

Pettersson H. (1958) Rate of accretion of cosmic dust on the earth. *Nature, Lond.* **181,** 330.

Pettersson H. (1959) Manganese and nickel on the ocean floor. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **17,** 209.

Pettersson H. and Fredriksson K. (1958) Magnetic spherules in deep-sea deposits. *Pacif. Sci.* **12,** 71.

Smales A. A., Mapper D. and Wood A. J. (1958) Radioactivation analysis of cosmic and other magnetic spherules. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **13,** 123.

Whipple F. L. (1950) The theory of micrometeorites. *Proc, Nat. Acad. Sci.* **36,** 687.

Whipple F. L. (1959) Solid particles in the solar system. *J. Geophys. Res.* **64,** 1653.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 23 to 31. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—I

Liquidus surfaces in the system CH_4–H_2O–$NaCl_2$–$CaCl_2$ at room temperatures and at pressures below 1000 psia

J. Regis Duffy, Norman O. Smith and Bartholomew Nagy
Fordham University, New York 58, New York

(*Received* 26 *September* 1960)

Abstract—The solubility of methane in water, in aqueous solutions of sodium chloride, calcium chloride, and both sodium and calcium chloride has been determined at room temperatures and at pressures up to 1000 psia by the pressure decline method. The results for water agree with previous published values, but the solubilities in the salt solutions are considerably higher. The data obtained, augmented by other solubility figures from the literature, permit the construction of the liquidus surfaces in the tetrahedral phase model for the system CH_4–H_2O–$NaCl$–$CaCl_2$ at fixed temperature and pressure. An orthogonal projection of these surfaces is presented.

Introduction

Water, sodium chloride, calcium chloride and methane are major components of the fluids that occupy the pore spaces of many sedimentary rocks. The mechanism of intrastratal fluid flow is affected by the presence of liquid, gaseous and/or solid phases in the formation fluids. The presence of the phases is, in turn, controlled by the concentration, pressure and temperature. A study of the solubility of methane in brine, or more specifically a study of the phase relationships in the system methane–water–sodium chloride–calcium chloride is, therefore, of significant geological interest. Chromatographic type flow in sedimentary rocks as well as in laboratory columns is affected by both solubility and fluid mechanics phenomena. A thorough understanding of geological chromatography, therefore, requires that phase studies be conducted, such as those in the system: CH_4–H_2O–$NaCl$–$CaCl_2$.

An understanding of the role of gas solubility in geological processes must be based on fundamental data on the solubility of individual gases in water and in various other aqueous media, obtained over a wide range of pressure and temperature. This paper, the first of a series of such studies, presents results on the solubility of methane in water and in aqueous solutions of sodium and calcium chlorides at room temperature and at pressures below 1000 psia.

Several investigators (Culberson and McKetta, 1951; Fischer and Zerbe, 1923; Frolich *et al.*, 1931; Michels *et al.*, 1936) have measured the solubility of methane in water at high pressures. The most definitive report is that of Culberson and McKetta (1951). Phase diagrams of the system methane–water have been published, for example, by Kobayashi and Katz (1955). Dodson and Standing (1944) have determined the solubility of natural gas in brine. The solubility of methane in salt solutions at pressures other than atmospheric has been reported only by Michels *et al.* (1936). The present study shows good agreement with the results of Culberson and McKetta; in addition, the data have been carried to lower pressures. The results for the salt solutions, however, are in considerable disagreement with those of Michels *et al.*, and this is one respect in which they are significant.

Experimental Method

The apparatus used for the experiments, shown schematically in Fig. 1, consisted of a manifold to which a Bourdon gauge, a vacuum pump and a solubility vessel were attached. The latter was a 6.7–1 steel cylinder fitted with a shut-off valve, and it contained $\frac{5}{8}$-in. diameter steel spheres. The solubility vessel was held in a cradle and rocked in a $\pm 30°$ arc at the rate of about one oscillation every 8 sec. The rocking caused the spheres to roll back and forth, and this was found by chemical analysis

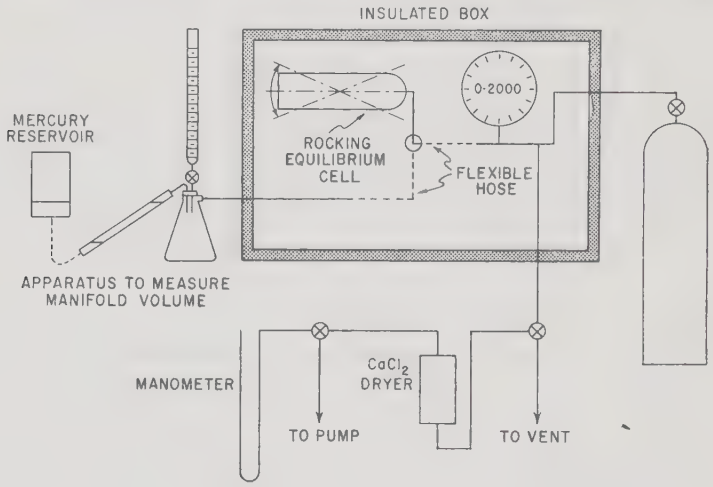

Fig.1. Apparatus for gas solubility determination.

to give adequate stirring. The solubility cylinder was attached to the manifold by a flexible steel hose which was lined with Teflon. The volume of the manifold was 117·5 ml. The manifold and solubility cylinder were enclosed in a thermostated, insulated box. Temperatures were maintained constant within 2°C in the system.

Solubilities were determined by the pressure decline method. The solubility vessel was nearly filled with a known amount of boiled water (or salt solution), the valve was closed, and the cylinder was attached to the flexible hose on the manifold. C.P. grade methane was admitted to the evacuated manifold up to a known pressure and then the gas was admitted to the solubility vessel. The vessel was rocked for 24 hr to ensure attainment of equilibrium, even though, in most cases, the pressure became constant within a few hours. From the initial manifold pressure, temperature and volume, and from the compressibility factor of methane, the number of moles of methane admitted to the system was calculated with the aid of the gas law. A similar calculation based on the final pressure and total volume of the gas space (including the gas space in the solubility vessel) gave the quantity of undissolved methane. The number of moles of methane dissolved in the liquid and thus the mole fraction of dissolved methane was determined from the difference between these two quantities. The methane compressibility factors of Brown *et al.* (1948) were used. The error in the pressure measurements varied from approximately 2·5 per cent at pressures of 200 psia to 0·5 per cent at 1400 psia.

The solubilities of methane in salt solutions were measured by the same method.

Solutions of known concentration were made by weighing out reagent grade salts. The water content of the solid sodium chloride and of the anhydrous calcium chloride was found to be negligible by titration for chloride by the Fajans method.

Experimental Results

Table 1 presents the results for water, and compares them with values interpolated from the smoothed results of Culberson and McKetta. The pressures given are total pressures, but these are effectively the partial pressure of methane,

Table 1. Solubility of methane in water

25°C			30°C		
Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)		Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)	
	This study	Culberson and McKetta (1951)		This study	Culberson and McKetta (1951)
160	2·14	2·62*	46	0·60	0·71*
215	2·73	3·52*	80	1·15	1·23*
230	3·76	3·78*	115	1·84	1·80*
430	7·08	6·85	136	2·32	2·09*
445	7·03	7·07	286	4·90	4·36*
514	8·00	8·05	297	4·93	4·52*
585	9·39	9·05	398	6·12	5·94
680	9·79	10·30	523	7·64	7·63
750	11·30	11·15			

* Extrapolated below the range of pressure studied by Culberson and McKetta.

since at 25–30°C temperatures the aqueous tension is negligible. The agreement between the present results and those of Culberson and McKetta can be seen in Fig. 2.

The pressure decline method is admittedly not subject to the highest accuracy because it involves the evaluation of a difference between two quantities of similar magnitude. The substantial agreement shown in Table 1 and in Fig. 2, however, indicates that it can yield satisfactory results. It should be mentioned that the solubilities reported by Michels *et al.* were also determined by the pressure decline technique. Their results differ from those of Culberson and McKetta by a significant quantity.

The solubility of methane in water at 30°C gives a plot which is essentially linear below approximately 200 psia. This means that Henry's law is valid up to this pressure at room temperature.

The solubility of methane in sodium chloride solutions of varying normality at 30°C is given in Table 2.

Insofar as a comparison is valid, the present results are in substantial agreement with the work of Dodson and Standing (1944) but the latter worked with natural gas and natural brine.

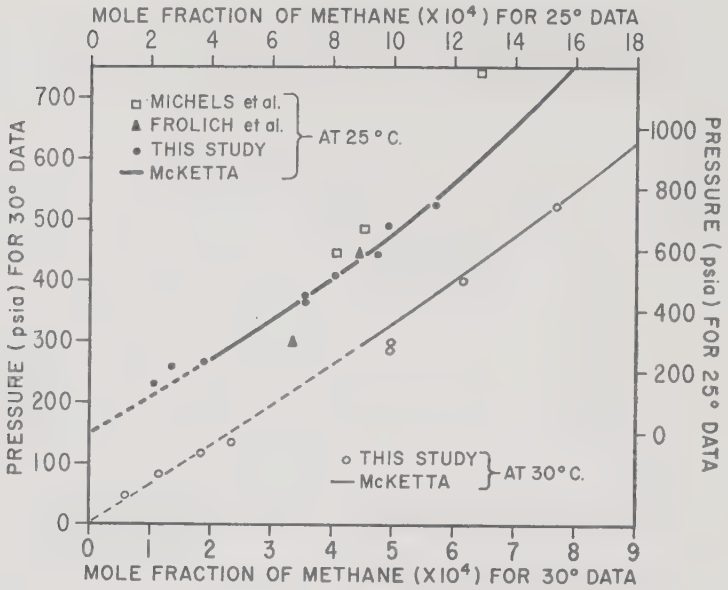
MOLE FRACTION OF METHANE (X 10⁴) FOR 25° DATA
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
PRESSURE (psia) FOR 30° DATA
700 600 500 400 300 200 100 0
PRESSURE (psia) FOR 25° DATA
1000 800 600 400 200 0
□ MICHELS et al.
▲ FROLICH et al.
• THIS STUDY
— McKETTA
AT 25 °C.
o THIS STUDY
— McKETTA
AT 30°C.
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9
MOLE FRACTION OF METHANE (X10⁴) FOR 30° DATA

Fig. 2. Solubility of methane in water.

Table 2. Solubility of methane in aqueous sodium chloride at 30°C

Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)	Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)
0·5 N NaCl		1·0 N NaCl	
212	2·54	362	4·00
411	5·36	530	6·22
523	6·53	642	6·82
595	7·72	5·4 N NaCl*	
633	8·53	220	0·73
2·7 N NaCl		320	1·28
232	1·41	375	1·11
332	2·73	415	1·56
458	3·30	565	2·58
534	4·44	665	2·78
762	6·00	685	2·95
763	6·34	704	3·25
		945	4·26

* Solution saturated with NaCl.

The results differ, however, from those of Michels *et al.* (1936). The latter give, for example, the solubility of methane in a 2·7 N NaCl solution at 25°C under a pressure of methane of 775 psia as $4{\cdot}7 \times 10^{-4}$ (mole fraction of methane) which may be compared with a figure of $6{\cdot}5 \times 10^{-4}$ interpolated from the data above. In general, the results presented here show appreciably larger solubilities for methane

than the previous literature values. The differences between the values reported by MICHELS *et al.* and those in the present study are believed to be caused by errors in their work resulting from their use of a smaller solubility vessel, a shorter equilibration period, and a technique in which a succession of equilibrium pressures was attained by adding quantities of gas to the same liquid sample.

Table 3. Solubility of methane in aqueous calcium chloride at 25°C and 30°C, and in a solution both 1·53 N in NaCl and 6·0 N in $CaCl_2$ at 30°C

Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)	Pressure (psia)	Mole fraction of methane ($\times 10^4$)
25°C temp.			
0·5 N $CaCl_2$		2·7 N $CaCl_2$	
165	2·08	163	1·15
328	4·49	210	1·36
493	6·72	277	2·02
631	8·98	455	3·34
1·0 N $CaCl_2$		555	3·89
118	1·26	925	7·10
212	2·39	5·0 N $CaCl_2$	
281	3·30	293	1·01
377	4·50	441	2·39
578	6·50	746	3·58
683	8·33	1085	5·49
30°C temp.			
2·7 N $CaCl_2$		14·7 N $CaCl_2$*	
278	1·86	190	0·12
550	4·38	460	0·43
9·5 N $CaCl_2$		840	1·39
415	0·54	1·53 N in NaCl and 6·0 N in $CaCl_2$	
574	1·04	368	1·16
770	1·86	753	2·32
955	2·71		

* Solution saturated with $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Table 3 presents the results for calcium chloride solutions at 25° and 30°C.

Finally, two measurements were made using a solution both 1·53 N in NaCl and 6·0 N in $CaCl_2$. Such a solution is nearly saturated with respect to NaCl, but not with respect to $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. These results are also given in Table 3.

Michels *et al.* measured the solubility of methane only in 2·7 N $CaCl_2$ at 25°C. At a pressure of 816 psia, the mole fraction of methane was found by them to be $3{\cdot}4 \times 10^{-4}$, whereas the value determined by interpolation of the present data is $5{\cdot}8 \times 10^{-4}$. Thus, for calcium chloride solutions, as well as for sodium chloride, the present values are larger.

The Ternary Systems

The phase equilibrium diagrams at room temperature and fixed pressure for the four ternary systems which delimit the quaternary system may be outlined from known and predicted relationships. Assuming that the only stable solid phases possible in contact with liquid are NaCl and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, one may predict the equilibria described schematically by Fig. 3. The possible existence of hydrates of calcium chloride other than $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ is ignored in these diagrams for the sake of clarity.

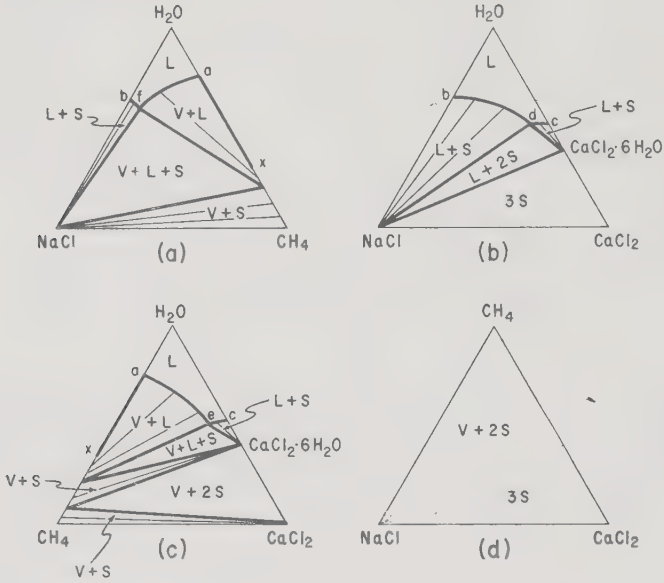

Fig. 3. The four ternary systems.

For a given pressure point a may be plotted from the data of Table 1, points on af from Table 2, points on ae from Table 3, and points on cd, as well as point b, estimated from the work of Cameron *et al.* (1907), and of Yanati'va (1946). All points on the edges of the triangles of Figs. 3(a) and 3(c) between x and the CH_4 corner represent methane-rich vapours. If the diagrams had been drawn to scale points a, e and f would lie practically on the side of the tetrahedron opposite the CH_4 corner, and point x would be almost coincident with the CH_4 corner.

The Quaternary System CH_4 H_2O–NaCl–$CaCl_2$ at 30°C Temperature and 500 psia Pressure

The experimental results may similarly be used to outline the liquidus surfaces of an isobaric tetrahedron for the quaternary system CH_4–H_2O–NaCl–$CaCl_2$ at 30°C. A total pressure of 500 psia has been chosen for illustration. The resulting tetrahedral phase model at fixed pressure and temperature is shown, in perspective, and schematically, in Fig. 4. The lettering corresponds to that of Fig. 3 with the addition of points g, h, i, j and k.

The volume adjacent to the water apex represents the (water-rich) liquid phase.

This volume is bounded by the three surfaces *aegf*, *bfgd* and *cdge*, representing liquid compositions saturated with methane-rich vapour, NaCl, and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, respectively. The lines *dg*, *eg* and *fg* represent liquids saturated with NaCl and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ and vapour, and NaCl and vapour, respectively. Point *g* is the only liquid saturated simultaneously with vapour and both salts. All vapour compositions lie on the edge of the model between *x* and the CH_4 apex. For clarity only the tie lines on the surfaces of the model are shown. The likely presence of hydrates of

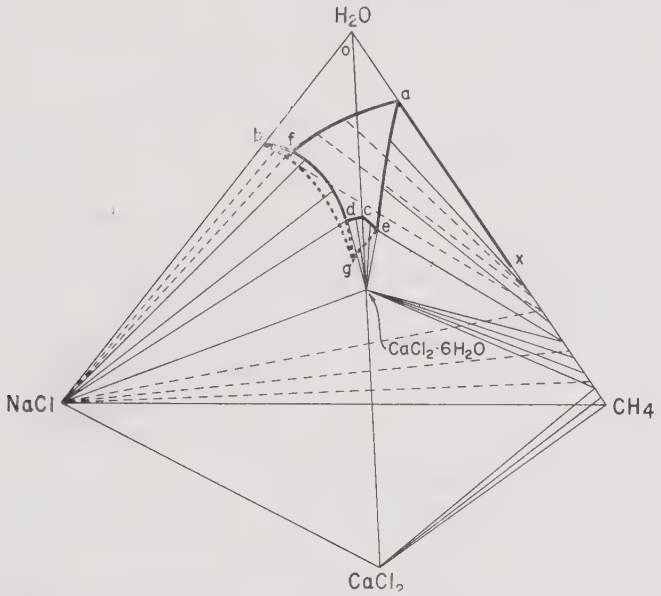

Fig. 4. The quaternary system CH_4–H_2O–NaCl–$CaCl_2$ (schematic) at 30°C and 500 psia in perspective.

$CaCl_2$ other than the hexahydrate, in contact with methane of very small water content, has been ignored. It is also probable that there is a small region for liquid saturated with a tetrahydrate of $CaCl_2$ in addition to that for the hexahydrate because of the proximity of the temperature of study (30°C) to the transition temperature for hexahydrate to tetrahydrate in the system $CaCl_2$–H_2O (30·1°C).

Table 1 gives the necessary data for locating point *a*, Table 2 points *f* and *j*, and Table 3 points *e*, *h* and *i*. Points *b* and *c*, the solubilities in water at 30°C of NaCl and $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, were obtained from the *International Critical Tables* (Vol. 4, pp. 235 and 229), assuming the values at 500 psia and atmospheric pressure to be negligibly different. Points *d* and *k* were estimated from the data of Cameron *et al.* (1907) and Yanati'va (1946) for 25°C, and point *g* estimated from points *e* and *d*. All these data have been collected in Table 4, useful for constructing Figs. 4 and 5.

Fig. 5 shows an orthogonal projection of Fig. 4 on the CH_4 $CaCl_2$–NaCl base of the tetrahedron. The lettering corresponds to that of Table 4 and Figs. 3 and 4. All methane mole percentages are small in comparison with the salt percentages. Consequently, in the projection, for the sake of clarity, they have been shown larger than they actually are. Thus points *a*, *f*, *h*, *g*, and *e* would practically coincide with

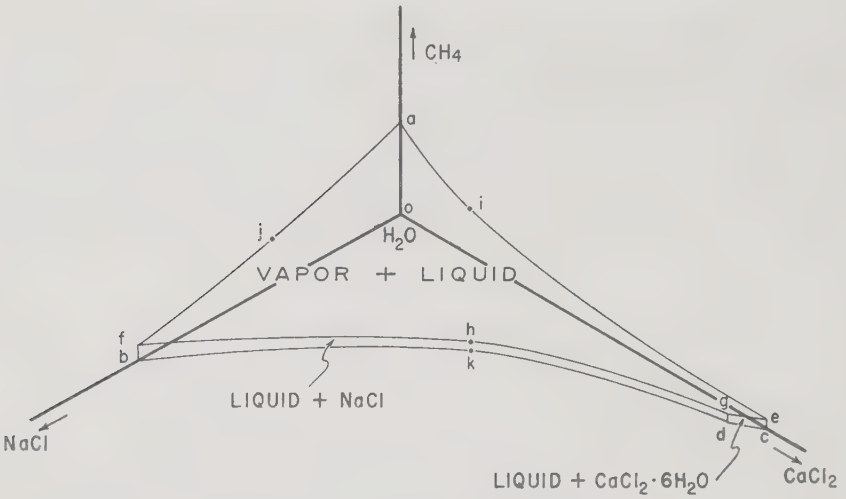

Fig. 5. The quaternary system CH_4–H_2O–NaCl–$CaCl_2$ (schematic) at 30°C and 500 psia Orthogonal Projection on CH_4–NaCl–$CaCl_2$ face of tetrahedron.

Table 4. Invariant points in the system CH_4–H_2O–NaCl–$CaCl_2$ at 30°C temperature and 500 psia pressure

Point	Phases present in addition to liquid	Concentration of liquid (mole %)			
		CH_4	NaCl	$CaCl_2$	H_2O
a	Vapour	0·073	0	0	99·93
b	NaCl	0	10·0	0	90·0
c	$CaCl_2·6H_2O$	0	0	14	86
d	NaCl, $CaCl_2·6H_2O$	0	0·52	13	86
e	Vapour, $CaCl_2·6H_2O$	0·005	0	13	86
f	Vapour, NaCl	0·020	10·0	0	90
g	Vapour, NaCl, $CaCl_2·6H_2O$	0·005	0·52	13	86
*h**	Vapour, NaCl	0·016	3·0	5·8	91
i†	Vapour	0·04	0	2·5	97·5
j†	Vapour	0·04	4·9	0	95
k†	NaCl	0	3·0	5·8	91

* Univariant quaternary system.
† Univariant ternary system.

points *o* (the water apex), *b*, *k*, *d*, and *c*, respectively, if Figs. 4 and 5 had been drawn to scale. In terms of Fig. 4, this means that the liquidus surfaces practically lie in the plane of the H_2O–NaCl–$CaCl_2$ face of the tetrahedron. It may be seen from Fig. 5 that of the three fields for liquid saturated with vapor, NaCl, and $CaCl_2.6H_2O$, respectively, the largest is by far the first mentioned (*aieghfj*). This illustrates the relatively low solubility of methane in the aqueous phases.

Conclusions

A systematic study in the system CH_4–H_2O–NaCl–$CaCl_2$ was undertaken in order to define the behaviour of formation fluids during intrastratal fluid flow. The

solubility of methane in water and in aqueous NaCl and $CaCl_2$ solutions was found to increase with pressure but decrease with increase in salt concentration at room temperature. The phase relationships have been illustrated by the presentation of a tetrahedron both in perspective and in orthogonal projection. The low solubility of methane in the aqueous phases is shown by the fact that the liquidus surfaces lie practically in the H_2O–NaCl–$CaCl_2$ face of the isobaric tetrahedron at 30°C temperature. The data may be used to estimate that 1 ft^3 of sedimentary rock of 20 per cent porosity at 1000 ft depth, saturated with a 50,000 p.p.m. NaCl brine, can accommodate 0·3 moles of methane in solution (6·5 l. at s.t.p.) on the average.

Acknowledgements—This study forms a part of an investigation of chromatographic-type fluid flow in sedimentary rocks. The research was sponsored by the National Science Foundation, the assistance is hereby gratefully acknowledged. Acknowledgements are also due to Messrs. Ralph Angiolelli and Steven Kelemen of Fordham University for their help in the experiments.

References

Brown G. G., Katz D. L., Oberfell G. G. and Alden R. C. (1948) *Natural Gasoline and the Volatile Hydrocarbons*. Natural Gas Association of America, Tulsa, Oklahoma.

Cameron F. K., Bell J. M and Robinson W. O. (1907) The solubility of certain salts present in alkali soils. *J. Phys. Chem.* **11,** 396–420.

Culberson O. L. and McKetta J. J. (1951) Phase equilibria in hydrocarbon-water systems—III. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia. *Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs.* **192,** 223–226.

Dodson C. R. and Standing M. B. (1944) Pressure-volume-temperature and solubility relations for natural gas-water mixtures. *API Drill. and Prod. Prac.* 173.

Fischer F. and Zerbe C. (1923) Über die Löslichkeit von Methan in Wasser und organischen Lösungsmitteln unter Druck. *Brennstoff-Chem.* **4,** 17–19.

Frolich K., Tauch E. J., Hogan J. J. and Peer A. A. (1931) Solubilities of gases in liquids at high pressure. *Industr. Engng. Chem.* **23,** 548–550.

Kobayashi R. and Katz D. L. (1955) Metastable equilibrium in the dew point determination of natural gases in the hydrate region. *Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs.* 51–52.

Michels A., Gerver J. and Bijl A. (1936) The influence of pressure on the solubility of gases. *Physica* **3,** 797–808.

Yanati'va O. K. (1946) Solubility polytherms in the systems $CaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O and $CaCl_2$–NaCl–H_2O. *Zh. prikl. khim.* **19,** 709–722.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 32 to 39. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Cosmic dust in Tertiary rock and the lunar surface

W. Hunter and D. W. Parkin
Department of Physics and Mathematics, College of Technology, Liverpool

(*Received* 21 *September* 1960)

Abstract—The remains of cosmic spherules have been found in two samples of Tertiary rock from the Oceanic Formation on Barbados. Only the outer oxide coating of the iron cosmic spherules is preserved. It is supposed that weathering has corroded the metallic nucleus usually found within the iron spherule; and the absence of olivine spherules is attributed to the same cause.

If it is assumed that cosmic dust has been falling throughout geological time at much the same rate as now, then a thick uniform blanket should overlay the level surfaces of the moon, obscuring all fine detail. Over some of these regions the expected monotony is not apparent. An attempt is made to remove the difficulty by supposing that meteorites have accompanied the dust. The impacts of the meteorites continually blast out fresh lunar rock, the fragments being exposed to erosion by the dust. The large amount of powdered rock so produced completely smothers the cosmic dust and the composition in any locality is much the same as the underlying rock.

Introduction

As meteorites had not been found in ancient sediments, Paneth (1956) supposed that their arrival might be a recent phenomenon. This hypothesis is difficult to maintain in view of Paneth's own work on the "cosmic-ray ages" of iron meteorites. It would appear from the measurements of Dalton *et al.* (1953) that most of the meteorites broke away from a parental mass not more than a few 10^8 years ago. (Later work by Fireman and Schwarzer (1957) and Fireman (1958) give ages of $0{\cdot}9 \times 10^9$, $1{\cdot}7 \times 10^9$ and 5×10^8 years for the iron meteorites Norfork, Para de Minas and Sikhote-Alin, respectively). However, some of the larger meteorites examined by Paneth's group appear to have existed as independent bodies for only a few million years. Therefore, of the meteorites created some 10^8 years ago, a few might be captured by the earth almost immediately; and it ought to be possible to find evidence of their presence even in Cambrian sediments. The apparent absence of meteorites in the ancient sediments may be due to inexperience in recognizing the effects of corrosion, to which both the stony and metallic varieties are particularly prone; although, in a recent note, Lovering (1959) mentions the finding of an iron meteorite embedded in Eocene sediment.

As Pettersson (1959) has shown with his deep-sea cores, the search for cosmic spherules in the ancient sediments is likely to provide the most profitable technique for checking the Paneth hypothesis. We (Hunter and Parkin, 1960) believe that cosmic dust, in outer space, is flake-like in shape ranging down from about 200 μ in size. On entering the earth's atmosphere, a few of the particles become molten and are converted into black magnetic spherules.

These spherules, which are easily extracted from the deep-sea sediments in large quantities, are either olivine or partially oxidized nickel–iron alloy. The oxide (magnetite), surrounding an eccentrically placed spherical nucleus of metal, is of varying thickness and effectively preserves the metal from corrosion. By making direct collections from the air it can be shown that the vast majority of the dust

passes through the atmosphere as undamaged flakes and we find that about 1000 tons of metallic iron dust falls to the earth each day. The expected olivine flakes have not, as yet, been identified, so their contribution is unknown. Unfortunately these unprotected flakes corrode in the sediments, and as we shall show, only the magnetite coating of the iron spherules is preserved in the Tertiary rock that we examined.

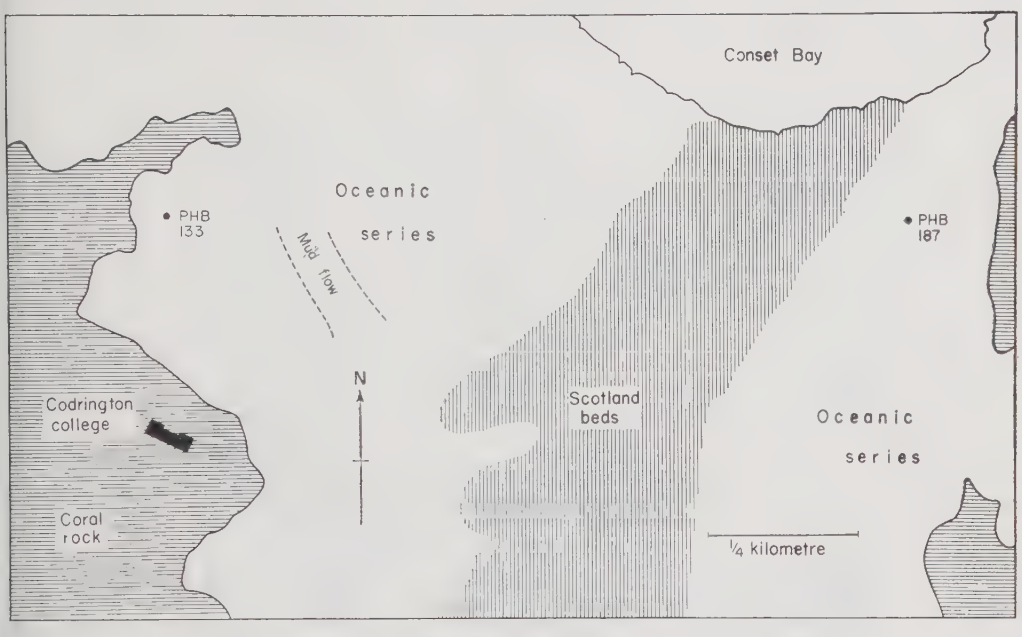

Fig. 1. Conset Bay Area showing location of rock samples.

Experimental

Through the kindness of the Department of Science and Agriculture, Barbados, we were supplied with two samples, collected by Mr. P. H. Baadsgaard of the Barbados Gulf Oil Company, from the island's Oceanic Formation. These samples, PHB 133 and PHB 187 (using the oil company's nomenclature) are both from the Conset Bay area; their exact location is shown in Fig. 1. The basic rock of the island, the Scotland Formation, is made up of a great thickness of clays and sandstones deposited from a shallow sea during the Lower and Middle Eocene. Largely sandwiched between this rock and a top covering of coral is the Oceanic Formation, dated as Middle Eocene to Lower Oligocene. Early work by Jukes-Brown and Harrison (1892) considered the Oceanic Formation to have been laid down under deep-sea conditions, but Baadsgaard informs us that "the extensive thickness of the deposits precludes their having accumulated at the extremely slow rate characteristic of deep oceanic sediments". Recent work by Beckmann (1953) points to a depth of 1000–1500 m.

The samples, in brick form, were physically similar, being creamy-white in colour and of a chalky texture. Fortunately, they easily broke down under water and could be worked into a smooth paste by gentle pressure between the fingers. Prior

to this, it was necessary to scrape the outside of each brick, to be sure that no industrial spherules (collected during transport) would be present.

In Table 1 we list the sizes and mean densities of the spherules found in the samples. The spherules were extracted by means of a magnet, their densities being measured by observing their rate of fall through a viscous fluid. The details of the techniques are described elsewhere (Hunter and Parkin, 1960). However, on this occasion we were not troubled with a flood of fine magnetite grains, and were able to dispense with the initial "settling-out" procedure which, in our previous work,

Table 1. Diameter and density of spherules found in rock samples

PHB 133 (283 g dry sediment)		PHB 187 (330 g dry sediment)		
Diam. (μ)	Density	Diam. (μ)	Density	Remarks
14	5·1	15	?	Lost
15	5·2	17	5·2	
		26	4·4	Slightly oblate
17	3·6	31	5·6	
20	5·0	35	3·3	
		37	2·4	
		37	3·6	Slightly prolate
		39	5·4	
		42	3·0	Fig. 2(a)
		46	3·6	
		65	?	Fig. (2b) crushed
Number per kg. 14.		Number per kg, 33.		

may have discriminated against the smallest spherules. Some of the larger spherules were X-rayed (CoK_α radiation for 8 hr in a 9-cm camera) and these are shown in the photograph, Fig. 2. Only the lines of fine-grained magnetite appeared on the film, and as the densities of several of the spherules were found to be below that for magnetite, we conclude that these spherules are hollow. Direct evidence of this is apparent from the photograph. One of the spherules, with a hollow exposed at the surface, is shown in Fig. 2 (a). The hollow was very noticeable as its interior was partially filled with the white powder of the sediment. After taking its mean density (3·0), the spherule was broken open and the powder cleared with acid. The hollow was spherical, smooth walled and quite extensive, as shown in the sketch, Fig. 2 (a)′. The spherule in Fig. 2 (b) was accidentally crushed before its density could be measured; one portion remained a hemisphere and the photograph shows the diametrial plane. A smooth-walled spherical hollow, indicated by the sketch, Fig. 2 (b)′, can be seen near the top edge. The sketch, Fig. 2 (b)″, is an interpretation of the original spherule.

There is some reason for in calling these particles cosmic spherules; their external appearance, size distribution, and X-ray pattern, agree very convincingly with the iron cosmic spherules of the deep-sea sediments. We consider that the hollow in some of the particles is an additional proof of the similarity. As the Oceanic Rock

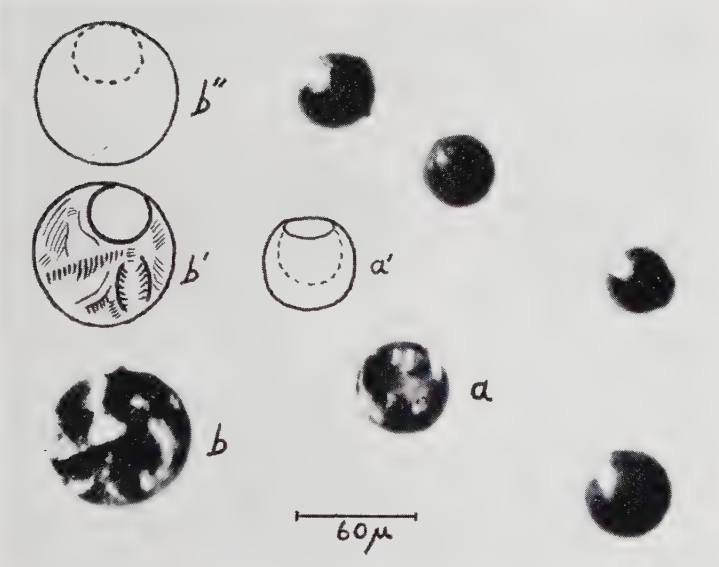

Fig. 2. Collection of magnetic spherules mainly from sample PHB 187

is quite porous, the spherule would not be protected against weathering; and, over some 50 million years, it is very likely that a metallic nucleus would have corroded away. The failure to find any olivine spherules in the rock is not surprising; again, their absence could be due to weathering. On occasions we found rounded magnetite grains, but these were easily separated from the spherules on account of the many facets covering their surfaces. The actual number of spherules in the samples may be slightly underestimated, as we rejected some half-dozen parts of spheres and thin circular disks; it was impossible to decide whether these were bits of rounded grains or portions of the genuine spherules.

Table 2. Chemical analysis of air dried rock samples

	PHB 133	PHB 187
SiO_2	21·77	35·73
TiO_2	0·24	0·43
Al_2O_3	5·36	8·86
Fe_2O_3	2·49	3·90
FeO	0·26	0·22
MnO	0·081	0·029
CaO	33·32	20·97
MgO	1·55	1·86
Na_2O	0·69	0·79
K_2O	0·84	1·00
P_2O_5	0·06	0·108
H_2O	6·38	8·94
CO_2	26·69	16·90
	99·73	99·74

We are indebted to Dr. J. P. Riley of the Department of Oceanography, of the University of Liverpool, for an analysis of the samples given in Table 2.

Comparison of the concentration of the spherules and of the carbonate content suggests that PHB 187 was deposited more slowly than PHB 133; but lack of knowledge about the time interval between the deposition of the samples and the constancy in the rate of arrival of the spherules makes this uncertain. As Pettersson and Fredriksson (1958) show—particularly with a Mediterranean core—there may be a large variation in the rate of arrival, even over a period as short as a few 10^4 years.

The lunar surface

The appearance of the lunar surface presents a problem. It seems likely that its surface has been exposed to bombardment by meteorites, and a vast quantity of fine dust for about 10^9 years. It might be thought that the impact of a meteorite, falling with its full cosmical velocity, would shift considerable amounts of lunar rock for great distances across the airless surface. If this does happen then fragments of one kind would continually overlay and mix with rock of a different composition. This process, together with the blanketing effect of the fine cosmic dust would tend to homogenize the surface and produce a uniformity of appearance which is certainly

not apparent on the near face of the moon. The possible initial roughness of the uplands and the relative initial smoothness of the darker, lower-lying maria may account largely for the dissimilarity still existing between these major features. But the problem is intensified on detailed examination. Within the maria, and over the floors of some craters, observers report areas differing slightly in shade and colour. The whitish rays radiating from certain craters can be traced for great distances and appear to preserve their individuality whilst passing through differing regions. Some dark spots give the reflected light a high degree of polarization, and the Mare Tranquillitatis has a strong greenish tint at full moon. These effects point to a heterogenity of surface composition and strongly argue against a uniform dust layer, particularly when differences exist within a small region over which the original physical structure would not be expected to vary. In the following we are not concerned with the production of the major features (uplands, maria and large craters) which we take to have been formed more than 10^9 years ago. The discussion is restricted to the effects of erosion by meteorites and fine dust, during geological time, on the already existing features of the moon; and the term "meteorite" refers to that size of particle found in museums. If we abandon the Paneth hypothesis, it would be advisable to scrutinize the effects of meteoritic bombardment in some detail. We must first estimate the mass of material falling on the moon, and decide where it will land, bearing in mind that the moon keeps one of its faces turned towards the earth.

Consider the earth, mass M and radius R, immersed in an initially parallel stream of particles moving with relative velocity V. The presence of the earth causes each particle to move in a hyperbolic orbit about its centre as focus. Capture of a particle will occur if it approaches within a distance R from the centre. Let P be the perpendicular distance from the centre to the initial direction of the particle that is just captured. Simple considerations give

$$P^2 = R^2 + \frac{2RGM}{V^2}$$

where G is the Newtonian constant of gravitation. All particles of the initial stream passing within a circular area πP^2, perpendicular to the stream, will be collected. The average number N of particles deposited per unit area of the earth in unit time will be equal to

$$I\frac{P^2}{4R^2}$$

where I is the flux density of the initial stream. A similar relation holds for the moon, and if placed in the same stream, we have

$$\frac{n}{N} = \frac{1 + 2Gm/rV^2}{1 + 2GM/RV^2}$$

where the small letters refer to the moon. For velocities of 1, 10, 30 and 60 km/sec, the value of the ratio is about 0·054, 0·47, 0·89 and 0·97, respectively. Under the above conditions, it compares the thickness of the particle layer on the lunar surface to that laid down on the earth during the same time interval. This thickness ratio is not quite precise owing to perturbations in the moon's particle stream, set up by

the presence of the earth, which causes the particles to come to focus behind the earth. If the moon is in an upstream position, the thickness ratio is hardly affected as the stream, travelling with a relative velocity of several kilometres per second, will suffer little distortion at these distances from the earth. However, when immediately behind the earth, the moon (mostly on the near face) will receive all the particles passing through a certain circular annulus described about, and perpendicular to, the earth–moon axis. The shielding effect of the earth is negligible compared with the contribution from the annulus and, with the moon in this position, the rate of particle impact is enhanced. But as Beard (1959) argues, for a complete rotation of the moon about the earth, any extra contribution can only come from particles which are travelling above or below the plane of the moon's orbit. Those particles in the plane of the orbit which, in the absence of the earth would have been captured by the moon, are now redirected and hit the moon when it has moved to a different position. Beard finds, using existing information, that nearly twice as many particles land on the near face of the moon as on the far face. Therefore the actual thickness ratio for the near face, assuming a velocity of 30 km/sec is a little more than unity.

According to Watson (1956) some 2000 meteorites of average initial mass 100 kg fall to the earth each year. Over a period of 10^9 years one meteorite on average has fallen within an area of 250 m^2. But for cosmic dust, where a few thousand tons of stone and iron must fall to earth each day, a compacted layer about $\frac{1}{4}$ m thick would overlay the earth in the same time period. If we suppose the average dust particle to be a cube of side 10 μ, then 2×10^{10} particles will have landed on every square centimetre. Similar results must hold for the moon, and since the lunar atmosphere is too tenuous to provide a breaking action, damage to the lunar surface must be considerable.

Some idea of the damage can be gained from laboratory studies. Impact craters, made by pellets travelling at a few kilometres per second, have been examined by Partridge and Vanfleet (1958) firing wax, lead and steel pellets 5 mm diameter, into targets of corresponding material; and by Rinehart and White (1952) firing steel and aluminium $\frac{1}{2}$ in. diameter pellets into plaster of Paris. Both studies show that the volume of the pits is proportional to the energy of a normally impacting projectile. In the ductile materials, the pits are roughly hemispheres and have a rim nearly equal in volume to the pit, raised up around their perimeters. In plaster the pit, of depth about six times the diameter of the pellet is deep and funnel-like in shape and does not possess a rim. The material of the pit is not volatilized, it is merely rearranged; and, in the case of plaster, it must be ejected as fragments. Even the pellets suffer little vaporization. Rinehart and White find that the steel pellets, though badly distorted, largely remain intact at the bottom of the pit, but the aluminium ones shatter, the pieces being found outside the pit.

It is interesting to consider the possible velocity of the ejected material. We find, from details given in the above studies, that the incident energy needed to displace unit mass of target material is about 2×10^8 and $2{\cdot}3 \times 10^8$ ergs/g for wax and lead, respectively. For aluminium on plaster, and steel on plaster, the corresponding values are about 9×10^8 and $6{\cdot}2 \times 10^8$. The rock of the lunar surface, and certainly any initial layer of porous volcanic rock, may behave more like plaster

than lead or wax. Therefore, if all the incident energy of the impacting particle is used to propel the lunar fragments they would be ejected with a mean velocity of about 0·4 km/sec, some six times smaller than the lunar escape velocity. The actual mean velocity of the ejected material is considerably smaller than this value as a large fraction of the incident energy must be dissipated as shock waves, only a negligible amount going to create new surface or to cause vaporization. If we assume that the fragments and an equal volume of undisturbed rock (specific heat 0·2) experience a rise of 50°C then little energy would be available to propel the fragments. If this is true, then the majority of the fragments will not be transported over a very great distance, and the mixing process between different kinds of rock, as previously supposed, will be greatly reduced. The chance that anything but a negligible fraction of the fragments would achieve the escape velocity seems remote. Of course, at the instant of first contact a spray of very fine dust may be ejected horizontally with a velocity greatly in excess of the velocity of the projectile, but the total amount of this material, even compared with the projectile, might be small.

Whipple (1959) discussed the possibility of the moon losing mass through meteoritic bombardment. It is debatable whether very large bodies would behave like the pellets. Perhaps a large body could create sufficient vapour or high velocity fragments for the collision to be a nett loss, but in view of lack of information it will be assumed that both meteorites and fine dust behave similarly to the pellets.

The fine dust of particle mass 5×10^{-9} g impacting on the original lunar surface with a speed of 30 km/sec would, at first, rapidly pulverize a layer about 1 mm thick; thereafter this layer becomes protective. Further impacts merely rearrange the powder and the layer is only increased by additions to cosmic dust. Now a 100-kg meteorite lands, creating a pit 5 m deep; the area around is strewn with dust and rubble; but the rubble is soon eroded and a fresh layer of powdered rock is laid down. Any half-buried stone would be worn flush with the surrounding powder. This continual exposure of fresh surface by the meteorites prevents the cosmic dust from accumulating as a uniform layer. The lunar surface, in any locality, though powdered and hence decolorized is largely the same in composition as the bed rock beneath; in contrast with the recent model developed by Gold (1959). In 10^9 years the meteorite pits should on average begin to overlap. The old pits will be filled with powder and rubble but the newer ones only partly so. The powdered layer will be of variable depth; but in general, allowing for a looseness of packing, it may overlap the original lunar surface by about 1 m. Like a confused sea, the upper surface will be smoothly undulating, the range of "amplitude" and "wavelength" depending precisely on the size, newness and density of the meteorite pits in that area. Because of a natural variability, a few areas, even within regions of the same composition, may differ from each other. In one, fields of rubble may still exist: whereas in another area, where meteorites have been infrequent, only cosmic dust would overlay the surface. In mountainous regions there would be a tendency for the rubble and powder to slump, leaving the mountain tops and steep slopes almost bare.

Summary

Provided the impact fragments of one region are not extensively carried over into another region, the deposition of some tens of centimetres of unifying cosmic dust

need no longer be an embarrassment in accounting for any heterogeneity in surface appearance. The important role is played by the meteorites, and it has been assumed that meteorites and cosmic dust have been coexistent throughout geological time. If it could be proved that, although containing cosmic spherules, the early geological sediments were devoid of meteorites, then the appearance of the lunar surface would indeed present a difficulty which would be particularly acute in accounting for differences occurring over the level plains.

Note added in Proof

With regard to the velocity of ejected material due to meteoritic impact, there is direct evidence that most of this material comes to rest in the vicinity of the impact crater. Nininger's detailed account of observations on the Arizona meteorite crater (Nininger 1959, *Out of the Sky* Dover Publications, New York) shows that most of the material of the meteorite itself is scattered over an area mainly within a mile of the crater rim. These observations support the argument that most of the lunar rock and fine powder would not be transported any great distance from the area of impact.

Acknowledgements—We are very indebted to Mr. P. H. Baadsgaard of the Barbados Gulf Oil Company for collecting the samples, and to Mr. C. A. Coppin of the Department of Science and Agriculture, Barbados, for helpful arrangements. Our thanks are also due to Dr. J. P. Riley, Department of Oceanography of the University of Liverpool for the chemical analyses, and to Dr. A. D. Maude, of our own department, for much helpful discussion. We are also very grateful to the Department of Scientific and Industrial Research for financial assistance.

References

Beard D. B. (1959) Absence of craters on the far side of the Moon. *Nature, Lond.* **184,** 1631.

Beckmann J. P. (1953) Die Foraminiferen der Oceanic Formation (Eocaen–Oligocaen) von Barbados. *Eclog. Geol. Helv.* **46,** 303–412.

Dalton J. C., Paneth F. A., Reasbeck P., Thompson S. J. and Mayne K. I. (1953) Cosmic ray production of helium in meteorites and their ages. *Nature, Lond.* **172,** 1168–1169.

Fireman E. L. (1958) Argon–39 in Sikhote–Alin meteorite fall. *Nature, Lond.* **181,** 1613–1614

Fireman E. L. and Schwarzer D. (1957) Measurement Li^6, He^3 and H^3 in meteorites and its relation to cosmic radiation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **11,** 252–262.

Gold T. (1959) *Dust on the Moon. Vistas in astronautics.* Vol. 2, pp. 261–266. Pergamon Press, London.

Hunter W. and Parkin D. W. (1960) Cosmic dust in Recent deep-sea sediments. *Proc. Roy. Soc.* A**255,** 282–297.

Jukes-Browne A. J. and Harrison J. P. (1892) Geology of Barbados Part 2: Ocean Deposits. *Quart. J. Geol. Soc.* **48,** 170–226.

Lovering J. F. (1959) Frequency of meteorite falls through the ages. *Nature, Lond.* **183,** 1664–1665.

Paneth F. A. (1956) *Frequency of meteorite falls throughout the ages. Vistas in Astronomy,* Vol. 2, pp. 1681–1686. Pergamon Press, London.

Partridge W. S. and Vanfleet H. B. (1958) Similarity between Lunar craters and high velocity impact craters. *Astrophys. J.* **128,** 416–419.

Pettersson H. (1959) Frequency of meteorite falls through the ages. *Nature, Lond.* **183,** 1114.

Pettersson H. and Fredriksson K. (1958) Magnetic spherules in deep-sea deposits. *Pacific Sci.* **12,** 71–81.

Rinehart J. S. and White W. C. (1952) Shapes of craters formed in plaster of Paris by ultra-speed pellets. *Amer. J. Phys.* **20,** 14–18.

Watson F. G. (1956) *Between the Planets.* Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass.

Whipple F. L. (1959) *On the lunar dust layer. Vistas in Astronautics.* Vol. 2, pp. 267–272. Pergamon Press, London.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 40 to 47. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The time interval between nucleosynthesis and formation of the earth

P. K. Kuroda
Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville

(*Received* 23 *August* 1960)

Abstract—The differences (δ_i) in the abundance ratios of the stable xenon isotopes in meteorites and in the earth's atmosphere indicate that the latter contains an excess of fissiogenic xenon. It is postulated that the "extinct" transuranium elements, such as Pu^{244} and Cm^{247}, played important roles in the production of the fissiogenic xenon in the earth's atmosphere. The time interval (Ξ) between the nucleosynthesis and the formation of the earth has been calculated from the values of δ_i. If it is assumed that the contribution from the Cm^{247} spontaneous fission and the U^{235} neutron-induced fission was negligible, a value of $\Xi = 4{\cdot}8 \times 10^8$ years is obtained for the single event model and a value of $\Xi = 0{\cdot}52 \times 10^8$ years for the continuous synthesis model.

Introduction

Recent estimates of the age of the chemical elements (Brown, 1947; Fowler and Hoyle, 1960; Katcoff *et al.*, 1951; Kohman, 1960; Reynolds, 1960a, b; Suess, 1948; Suess and Brown, 1951; Wasserburg *et al.*, 1960) are such that the time interval (Ξ) between the element formation or the cessation of the nucleosynthesis and the earth formation was probably not long enough to allow some of the transuranium elements to decay to a negligible quantity prior to formation of the earth. There are at least two transuranium elements, of which the half-lives are not too short as compared with Ξ; Pu^{244} and Cm^{247}.

From the differences (δ_i) in the isotopic abundance ratios of the stable xenon isotopes in the Richardton meteorite and in the earth's atmosphere, Kuroda (1960) estimated that at least 10 per cent of the atmospheric Xe^{136} is fissiogenic. Reynolds (1960b), on the other hand, assumed that the earth's atmosphere does not contain excess fissiogenic xenon and reported that the Murray meteorite is *deficient* in Xe^{129}. He estimated that about 5 per cent of terrestrial Xe^{129} is radiogenic.

Anders and Stevens (1960) used the quantities of "excess" radiogenic Xe^{129} and "excess" fissiogenic Xe^{136} in the earth's atmosphere given by Reynolds and by Kuroda, respectively, to calculate the time interval (Ξ), assuming that the Pu^{244} spontaneous fission alone has contributed to the production of the fissiogenic xenon.

It has to be pointed out, however, that the values reported by Reynolds and by Kuroda are contradictory and these values should not be combined to secure additional information as has been attempted by Anders and Stevens (1960). The fact that Reynolds normalized his data to Xe^{132}, while Kuroda normalized the same data to Xe^{130}, apparently led to this confusion.

The Xe^{129}/Xe^{130} ratio in the Murray meteorite is identical to the ratio in the earth's atmosphere, but the Xe^{132}/Xe^{130} ratio in the earth's atmosphere is about 7 per cent greater than that in the Murray meteorite. It follows then, that the Xe^{129}/Xe^{132} ratio in the Murray meteorite is about 7 per cent greater than that in the earth's atmosphere.

These data are interpreted in this report as due to the fact that the earth's atmosphere contains an excess of fissiogenic Xe^{132}. According to this interpretation,

the fraction of radiogenic xenon in the earth's atmosphere is identical to that in the Murray meteorite.

Reynolds (1960b), on the other hand, concluded from the xenon isotope data that the Murray meteorite is deficient in Xe^{129}, assuming that the earth's atmosphere does not contain excess fissiogenic xenon. He showed that, if the values of log $(Xe/Xe^{132})_{meteorite}/(Xe/Xe^{132})_{atmosphere}$ are plotted against the mass M, a straight-line is obtained for the lighter isotopes of xenon. The point for $M = 129$, however, lies below the straight line and it appears as if the abundance of Xe^{129} in the Murray meteorite is deficient by approximately 5 per cent. According to this interpretation, one has to accept that the Murray meteorite is deficient in Xe^{129}, despite the fact that the Xe^{129}/Xe^{132} ratio in this meteorite is about 7 per cent greater than that in the earth's atmosphere.

In view of the confusion found in the interpretations of the xenon isotope data, it was felt worthwhile to attempt to calculate Ξ in a more rigorous manner. A new method for the calculation of Ξ, which does not depend upon the Xe^{129} abundance data in the earth's atmosphere, is presented in this paper.

Table 1. Comparison of the isotopic compositions of xenon in the atmosphere and in meteorites

Mass no. i	Atmosphere $(Xe^i/Xe^{130})T$	Richardton meteorite		Murray meteorite	
		$(Xe^i/Xe^{130})M$	δ_i	$(Xe^i/Xe^{130})M$	δ_i
124	0·024 ± 0·000	0·035 ± 0·004	−0·011	0·039 ± 0·009	−0·015
126	0·022 ± 0·000	0·029 ± 0·004	−0·007	0·027 ± 0·02	−0·005
128	0·470 ± 0·003	0·528 ± 0·082	−0·058	0·509 ± 0·009	−0·039
129	6·47 ± 0·06	9·18 ± 0·29	−2·71	6·48 ± 0·13	−0·01
130	1·0000 ± 0·0000	1·0000 ± 0·0000	0·000	1·0000 ± 0·0000	0·000
131	5·18 ± 0·05	5·05 ± 0·17	+0·13	5·08 ± 0·10	+0·10
132	6·58 ± 0·05	6·15 ± 0·16	+0·43	6·13 ± 0·11	+0·45
134	2·56 ± 0·01	2·40 ± 0·06	+0·16	2·34 ± 0·06	+0·22
136	2·17 ± 0·01	1·98 ± 0·03	+0·19	1·97 ± 0·02	+0·20

Stable Xenon Isotope Data

Stable xenon isotope data are treated, throughout this paper, according to the method proposed earlier by Kuroda (1960). We shall write the differences in the isotopic ratios of xenon in the earth's atmosphere and in the meteorite as follows:

$$\delta_i = \left(\frac{Xe^i}{Xe^{130}}\right)_T - \left(\frac{Xe^i}{Xe^{130}}\right)_M \qquad (1)$$

The abundance of Xe^{130}, chosen here as a reference standard, is fairly large and hence, the errors in the mass-spectrometric measurements are expected to be small, and the amount produced by fission can be regarded as negligible, since it is shielded by the Te^{130}.

The values of δ_i calculated from the meteorite xenon data reported by Reynolds (1960a, b) and the atmospheric abundance data reported by Nier (1950) are shown in Table 1.

THE FISSIOGENIC Xe^{136} METHOD FOR THE CALCULATION OF Ξ

It is necessary to make a number of assumptions and to consider a simple model in calculating the time interval (Ξ) between the nucleosynthesis and the earth formation. The model used in this report may be summarized as follows:

(a) The earth and the meteorites were formed at the same time. This is the same as saying that we attempt to calculate the time interval between the nucleosynthesis and the solar system formation, assuming that the age of the earth is the same as the age of the meteorites.

(b) At the time of the earth-meteorite formation, the average ratio Pu^{244}/U^{238} was the same in the earth and in the meteorites. This means that no chemical fractionation of plutonium and uranium occurred.

(c) The U/Xe ratio in the earth system, including the atmosphere, differs from that in the meteorite system.

(d) It follows then that the Pu^{244}/Xe^{130} ratio in the earth system was different from that in the meteorite system at the time of the earth-meteorite formation.

(e) The differences in the observed ratios of the heavy isotopes of xenon to Xe^{130} in the earth's atmosphere and in the meteorites are due to fission, mainly from Pu^{244}.

(f) Using reasonable values for the abundances and half-lives of the involved nuclides, we attempt to calculate the Pu^{244}/U^{238} ratio at the time of the earth-meteorite formation.

(g) Two different models are then considered for nucleogenesis: a single-event model and a continuous model. Once the relative contributions from the Pu^{244} fission and the U^{238} fission are obtained, it is a simple matter to calculate the time interval (Ξ) between nucleogenesis and the earth's formation, according to the two models.

Due to many uncertainties involved in the calculation, the values of the time interval (Ξ) thus obtained are not expected to be much more accurate than to an order of magnitude. Nevertheless, the fact that the values obtained from the proposed fissiogenic Xe^{136} method agree fairly well with the estimates from the classical radiogenic Xe^{129} method seems to support the view that the differences between the atmospheric and the meteoritic Xe^{136}/Xe^{130} ratios may be explained as due to the presence of different amounts of fissiogenic xenon in the earth's atmosphere and in the meteorites.

The positive values of δ_i for the heavier isotopes of xenon, observed both in the case of the Richardton meteorite and the Murray meteorite, as shown in Table 1, suggest that the earth's atmosphere contains an excess of fissiogenic xenon. Major sources of the fissiogenic xenon are: U^{238} spontaneous fission, U^{235} neutron-induced fission, Pu^{244} spontaneous fission, and Cm^{247} spontaneous fission. Contributions from other sources, such as the spontaneous fission of U^{235} or Th^{232}, may be considered as negligible.

Thus, we shall write that:

$$\delta_i = \delta_i(238) + \delta_i(235) + \delta_i(244) + \delta_i(247) \qquad (2)$$

where $\delta_i(238)$, $\delta_i(235)$, $\delta_i(244)$, and $\delta_i(247)$ are the contributions from U^{238}, U^{235}, Pu^{244} and Cm^{247} fission, respectively.

It has been shown earlier by KURODA (1960) that $\delta_i(238) \ll \delta_i$. The contribution

from the U^{235} neutron-induced fission is difficult to evaluate, but it may be assumed to be small, unless a large-scale terrestrial nuclear chain reaction took place in the early history of the earth. No evidence for such an event has so far been found (KURODA, 1956a, b). The contribution from the Cm^{247} fission may have been as great as or greater than that from the Pu^{244} fission, if the half-life of Cm^{247} is as long as 9×10^7 years, as suggested by DIAMOND *et al.* (1957).

Due to these uncertainties, the best which can be done for the time being is to neglect $\delta_i(235)$ and to assume that either:

$$\frac{\delta_i}{\delta_i(238)} = \frac{\delta_i(244)}{\delta_i(238)} \tag{2a}$$

or

$$\frac{\delta_i}{\delta_i(238)} = \frac{\delta_i(244) + \delta_i(247)}{\delta_i(238)} \tag{2b}$$

The number of atoms of Xe^i produced by the U^{238} spontaneous fission is:

$$(Xe^i)_f{}^* = \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha + \lambda_f} \cdot (U^{238})_p [\exp\{(\lambda_\alpha + \lambda_f)T\} - 1] \cdot Y_i \tag{3}$$

where λ_α and λ_f are the decay constants for the α-decay and the spontaneous fission decay of U^{238}, respectively, $(U^{238})_p$ is the number of atoms of U^{238} in the system today, Y_i is the fission yield for Xe^i, and T is the age of the system or the age of the earth.

The ratio of the number of atoms of Xe^i formed by the U^{238} spontaneous fission to the total number of atoms of Xe^{130} in the entire earth system is then given by:

$$\{(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}\}_T = \left\{\frac{(U^{238})_p}{Xe^{130}}\right\}_T \cdot \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha + \lambda_f} [\exp\{(\lambda_\alpha + \lambda_f)T\} - 1] \cdot Y_i \tag{4}$$

It is quite possible that the $(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}$ ratio in the atmosphere is somewhat different from that given by equation (4), since the outgassing of the earth may have occurred only in the early stages of earth's history. However, in view of the lack of concrete experimental evidence, we shall tentatively accept that the $(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}$ ratio in the earth's atmosphere is given by equation (4) as a first approximation. In this connection, it is interesting to note that MOORE (1960) found no difference in the isotopic compositions of xenon in natural gases and in the atmosphere.

In the case of the meteorites:

$$\{(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}\}_M = \left\{\frac{(U^{238})_p}{Xe^{130}}\right\}_M \cdot \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha + \lambda_f} [\exp\{(\lambda_\alpha + \lambda_f)T\} - 1] \cdot Y_i \tag{5}$$

From equations (4) and (5), we have:

$$\begin{aligned} \delta_i(238) &= \{(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}\}_T - \{(Xe^i)_f{}^*/Xe^{130}\}_M \\ &= \left[\left\{\frac{(U^{238})_p}{Xe^{130}}\right\}_T - \left\{\frac{(U^{238})_p}{Xe^{130}}\right\}_M\right] \cdot \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha + \lambda_f} [\exp\{(\lambda_\alpha + \lambda_f)T\} - 1] \cdot Y_i \end{aligned} \tag{6}$$

Introducing the following set of data into equation (6), a value of $\delta_i(238) = 1{\cdot}3 \times 10^{-3}$ is obtained: the uranium content of the Richardton meteorite $= (1{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1) \times 10^{-8}$ g/g (REED, 1959); the Xe^{130} content of the Richardton meteorite $= 2{\cdot}29 \times 10^{-13}$ g/g (REYNOLDS, 1960a); the average uranium content of the earth's crust = 1·3 p.p.m. U (KURODA, 1960); the average uranium content of the mantle = 0·01 p.p.m. U (KURODA, 1960); mass of crust $= 23{\cdot}7 \times 10^{24}$ g; mass of mantle $= 4060 \times 10^{24}$ g; estimated total terrestrial abundance of xenon $= 1{\cdot}4 \times 10^{16}$ g (BROWN, 1952); $\lambda_f/(\lambda_\alpha + \lambda_f) = 5{\cdot}6 \times 10^{-7}$; age of the earth $(T) = 4{\cdot}6 \times 10^9$ years; fission yield for $Xe^{136}(Y_i) = 6 \times 10^{-2}$.

Thus, we have from equations (2a) and (6),

$$\frac{\delta_i(244)}{\delta_i(238)} = \frac{\delta_i}{1{\cdot}3 \times 10^{-3}} \tag{7}$$

The value of $\delta_i(238)$ thus obtained may not be too accurate and it is possible that the value is in error by a factor of 2 or even more. Keeping the fact in mind that an error by a factor of 2 will introduce an error in the calculation of Ξ equivalent to one half-life of the extinct transuranium elements (76 million years in the case of Pu^{244}), we shall now proceed to calculate the values of Ξ according to the single event model and the continuous synthesis model.

The ratio of the α-decay half-life to the spontaneous fission half-life of Pu^{244} is $7{\cdot}6 \times 10^7/2{\cdot}5 \times 10^{10} = 3{\cdot}04 \times 10^{-3}$, while that of U^{238} is $4{\cdot}5 \times 10^9/8{\cdot}0 \times 10^{15} = 5{\cdot}6 \times 10^{-7}$. Thus, the ratio of the contributions from Pu^{244} and U^{238} is:

$$\frac{\delta_i(244)}{\delta_i(238)} = \alpha \,.\, \exp\left[-(\lambda_{244} - \lambda_{238})\Xi\right] \,.\, \frac{2 \times 3{\cdot}04 \times 10^{-3}}{5{\cdot}6 \times 10^{-7}} \tag{8}$$

where α is the ratio of the number of atoms of Pu^{244} to U^{238} at the time of the element formation (single-event model) or the cessation of the nucleosynthesis (continuous-synthesis model).

In the case of the single-event model, we assume that $\alpha = 1$. According to the continuous-synthesis model,

$$\alpha = \frac{\rho_{244}}{\rho_{238}} \cdot \frac{\lambda_{238} - \lambda_*}{\lambda_{244} - \lambda_*} \cdot \frac{\exp(-\lambda_*\Delta) - \exp(-\lambda_{244}\Delta)}{\exp(-\lambda_*\Delta) - \exp(-\lambda_{238}\Delta)} \tag{9}$$

where ρ_{244} and ρ_{238} are the production rates of Pu^{244} and U^{238}, respectively, λ_* is the rate constant for the nucleosynthesis (the rate of nucleosynthesis is assumed to decay exponentially since the mean time of beginning with the decay constant λ_*), and Δ is the duration of nucleosynthesis.

Assuming that $\rho_{244} = \rho_{238}$, and introducing $\lambda_{244} = 9{\cdot}13 \times 10^{-9}$ year^{-1}, $\lambda_{238} = 0{\cdot}154 \times 10^{-9}$ year^{-1}, $\lambda_* = 0{\cdot}1 \times 10^{-9}$ year^{-1}, and $\Delta = 6 \times 10^9$ year, given by KOHMAN (1960), a value of $\alpha = 0{\cdot}0215$ is obtained from equation (9) for the continuous-synthesis model.

Taking the value of $\delta_i = 0{\cdot}19$ for the Xe^{136} in the Richardton meteorite, we obtain from equations (7) and (8) a value of $\Xi = 4{\cdot}8 \times 10^8$ years for the single-event model, and a value of $\Xi = 0{\cdot}52 \times 10^8$ years for the continuous-synthesis model. Essentially the same set of values are obtained from the value of $\delta_i = 0{\cdot}20$ for the Murray meteorite. The calculated values of Ξ are summarized in Table 2.

The Radiogenic Xe^{129} Method for the Calculation of Ξ

It appears to the author that the Xe^{129} abundance data should be treated in the following manner:

The number of atoms of Xe^{129} formed by the decay of I^{129} can be written as

$$(Xe^{129}) = (I^{129})_0 \cdot \exp(-\lambda_{129}\,\Xi) \tag{10}$$

where $(I^{129})_0$ is the number of atoms of I^{129} at the time of the element formation (single-event model) or the time of the cessation of the nucleosynthesis (continuous-synthesis model).

Table 2. The time interval (Ξ) between the element formation or the cessation of the nucleosynthesis and the earth formation

Method used	Model considered	Meteorite	Ξ (10^8 years)	References
Radiogenic Xe^{129}	Single event	Richardton	3·5*	Reynolds (1960b)
			3·2†	This work
		Murray	—‡	This work
	Continuous	Richardton	2·0*	Wasserburg *et al.* (1960)
			1·7†	This work
		Murray	—‡	This work
Fissiogenic Xe^{136}	Single event	Richardton	4·8§	This work
		Murray	4·8§	This work
	Continuous	Richardton	0·52§	This work
		Murray	0·52§	This work

* Maximum value.
† Minimum value obtained assuming that all the Xe^{129} found in the meteorite is radiogenic.
‡ No excess radiogenic Xe^{129} found in the meteorite and hence the calculation impossible.
§ Possible contributions from Cm^{247} and U^{235} neglected.

Assuming that the average ratio I^{129}/I^{127} was the same ($=\beta$) in the earth and in the meteorites at the time of the earth-meteorite formation, it can be written that

$$\delta_i = \left(\frac{Xe^{129}}{Xe^{130}}\right)_T - \left(\frac{Xe^{129}}{Xe^{130}}\right)_M = \beta\left[\left(\frac{I^{127}}{Xe^{130}}\right)_T - \left(\frac{I^{127}}{Xe^{130}}\right)_M\right] \cdot \exp(-\lambda_{129}\,\Xi) \tag{11}$$

If the I/Xe ratio in the meteorite system is much greater than the ratio in the earth system, a large negative value of δ_i is expected, as in the case of the Richardton meteorite. On the other hand, if the I/Xe ratio in the meteorite system happens to be the same as the ratio in the earth system, $\delta_i = 0$, or the Xe^{129}/Xe^{130} ratio in the meteorite is identical to the ratio in the earth system, as might be the case in the Murray meteorite.

It has to be pointed out, however, that the possibility exists that the xenon extracted from the meteorite is contaminated with the atmospheric xenon and hence the observed value of δ_i is such that

$$\delta_i > \delta_i\,(\text{obs.}) \geqq 0$$

According to Wasserburg and Hayden (1955) and Reynolds and Lipson

(1957), δ_i (obs.) = 0 in the Chondrite Beardsley and in the Achondrite Nuevo Laredo. This suggests that either: (a) the I/Xe ratio in the meteorites is the same as the ratio in the earth system, or (b) the atmospheric contamination took place in their experiments.

Obviously, Ξ can be calculated from (11) only when δ_i (obs.) $\neq 0$.

In the case of the single event model, we assume that $\beta = 1$. According to the continuous-synthesis model,

$$\beta = \frac{\rho_{129}}{\rho_{127}} \cdot \frac{\lambda_*}{\lambda_{129}} \cdot \frac{1}{e^{\lambda_* \Delta} - 1} \tag{12}$$

Although it has not been clearly stated in their papers, what has been done by REYNOLDS (1960a) and by WASSERBURG *et al.* (1960) was to assume that,

$$\left(\frac{I^{127}}{Xe^{130}}\right)_T \ll \left(\frac{I^{127}}{Xe^{130}}\right)_M$$

and to calculate maximum values of Ξ from equation (11).

The calculated values of Ξ are shown in Table 2.

THE Xe^{132} ABUNDANCE DATA

It has to be pointed out that the abnormally large values of δ_i for Xe^{132} observed both in the Richardton and Murray meteorite, remain unexplained. The assumed fission yield of 6 per cent for Xe^{136} leads to a value of about 13 per cent for the yield of Xe^{132}. REYNOLDS gave a rather large error in the measurements of the abundance of Xe^{132}, but the two pieces of data shown in Table 1 are quite consistent. A fission yield as high as 13 per cent for Xe^{132} has never been observed, and it appears as if the Xe^{132} abundance data might upset the whole idea of production of these species by fission.

Spontaneous fission mass-yield curves for Pu^{244} and Cm^{247} are not available in the literature, but the existence of a peak at mass 132 in the spontaneous fission mass-yield curves for U^{238} and Cm^{242} has been pointed out by KURODA (1960). It has been suggested that the large value of δ_i for Xe^{132} observed in the Richardton meteorite might be related to the possible existence of a fine structure at mass 132 in the spontaneous fission mass-yield curves for Pu^{244} and Cm^{247}. Studies on the fine structures in the spontaneous fission mass-yield curve for U^{238} are in progress in this laboratory. It is hoped that the results from more accurate redeterminations of the xenon isotope abundances, as well as the measurements of the mass-yield curves for Pu^{244} and Cm^{247} fission, will become available in the near future.

Acknowledgement—This work was made possible by support from the United States Atomic Energy Commission.

REFERENCES

ANDERS E. and STEVENS C. M. (1960) *Thallium-205 and the Age of the Solar System* (Abs.). Presented at the 1960 Spring Meeting of the American Geophysical Union, Washington, D.C.

BROWN H. (1947) An experimental method for the estimation of the age of the elements. *Phys. Rev.* **72**, 348.

BROWN H. (1952) Rare gases and the formation of the earth's atmosphere. *The Atmosphere of the Earth and Planets* (Edited by KUIPER G. P.) pp. 258–266. University of Chicago Press, Chicago.

Diamond H., Friedman A. M., Gindler J. E. and Fields P. R. (1957) Possible existence of Cm^{247} or its daughters in nature. *Phys. Rev.* **105,** 679–680.

Fowler W. A. and Hoyle F. (1960) Nuclear cosmochronology. *Ann. Phys.*, **10,** 280–302.

Katcoff S., Schaeffer O. A. and Hastings J. M. (1951) Half-life of I^{129} and the age of the elements. *Phys. Rev.* **82,** 688–690.

Kohman T. P. (1960) Chronology of nucleosynthesis and extinct natural radioactivity. Presented at Cleveland Meeting, American Chemical Society; *J. Chem. Ed.* In press.

Kuroda P. K. (1956a) On the nuclear physical stability of the uranium minerals. *J. Chem. Phys.* **25,** 781–782.

Kuroda P. K. (1956b) On the infinite multiplication constant and the age of the minerals. *J. Chem. Phys.* **25,** 1295–1296.

Kuroda P. K. (1960) Nuclear fission in the early history of the earth. *Nature, Lond.* **187,** 36–38.

Moore H. E. (1960) *The Geochemistry of the Inert Gases in Natural Gas.* Ph.D Dissertation, University of Arkansas.

Nier A. O. (1950) A redetermination of the relative abundances of the isotopes of neon, krypton, rubidium, xenon and mercury. *Phys. Rev.* **79,** 450–454.

Reed G. W. (1959) Activation analysis applied to geochemical problems. *Researches in Geochemistry* (Edited by Abelson P. H.) pp. 458–475. John Wiley, New York.

Reynolds J. H. and Lipson J. I. (1957) Rare gases from the Nuevo Laredo stone meteorite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **12,** 330–336.

Reynolds J. H. (1960a) Determination of the age of the elements. *Phys. Rev. Letters* **4,** 8–10.

Reynolds J. H. (1960b) Isotopic composition of primordial xenon. *Phys. Rev. Letters* **4,** 351–354.

Suess H. E. (1948) Cosmic nuclear abundance and natural β-activity. *Z. Phys.* **125,** 386–393.

Suess H. E. and Brown H. (1951) I^{129} and the age of the elements. *Phys. Rev.* **83,** 1254–1255.

Wasserburg G. J. and Hayden R. J. (1955) Time interval between nucleogenesis and the formation of meteorites. *Nature, Lond.* **176,** 130–131.

Wasserburg G. J., Fowler W. A. and Hoyle F. (1960) Duration of nucleogenesis. *Phys. Rev. Letters* **4,** 112–114.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 48 to 69. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Experimentelle Gesteinsmetamorphose—IV

Bildung anatektischer Schmelzen aus metamorphisierten Grauwacken

Helmut G. F. Winkler und Hilmar von Platen
Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Germany

(*Received* 25 *November* 1960)

Abstract—Experimental high-grade metamorphism and anatexis of different greywackes has been studied under 2000 atm H_2O-pressure. The high-grade metamorphic mineral assemblage is that of biotite–cordierite–plagioclase–alkalifeldspar–quartz–gneisses, with in some cases sillimanite. Quantitatively, the mineral content differs (Table 3) due to the different chemical compositions of the metamorphosed greywackes. If the positions of the points in the *ACF*-diagram are corrected for the amount of biotite formed, then they give the right ratios of the quantities of the other observed minerals.

For most of the investigated rocks an anatectic melt begins to form at 685°C, for others this temperature is higher, up to 725°C. As with metamorphosed clays, the first melt to be formed is an aplitic alkalifeldspar–quartz melt. But with small rise in temperature plagioclase is fractionally dissolved in the melt, together with a certain amount of biotite, cordierite and sillimanite. The composition of the melt changes quickly with rise in temperature from aplitic over granitic to granodioritic and in most cases to tonalitic. A tonalitic or sometimes a granodioritic composition is a final stage in the anatectic process of previous greywackes, because further rise in temperature scarcely changes the composition of the melts. The cotectic formation of tonalitic anatectic melts have been observed which have dissolved more quartz than would be supposed.

The amount of melt increases quickly with rising temperature, but at about 780°C a maximum is reached. In most cases over 70 up to 96 per cent of the metamorphosed greywackes have been liquified; if the metamorphite contained especially high quantities of quartz and/or An-rich plagioclase then the amount of melt is smaller, but nevertheless it still comprises two-thirds of the anatectic rock complex. If separated from the crystalline remainder it can intrude and form tonalites or granodiorites, respectively. If not separated far from the place of formation it may represent the "granitoid" portion of migmatites. Results are given for the solidus–liquidus relations of plagioclases in complex anatectic systems; these are compared with those in the system Ab–An–H_2O.

Einleitung

Für die bisherigen Untersuchungen über die experimentelle Bildung von anatektischen Schmelzen (Winkler, 1957; Winkler und von Platen, 1958, 1960) wurden verschiedene kalkfreie und kalkhaltige Tone benutzt. Alle Versuche sind isochemisch unter 2000 atm H_2O-Druck ausgeführt worden. Das Ergebnis jener Untersuchungen war folgendes:

In allen Versuchen bildet sich zuerst eine Quarz–Alkalifeldspat-Schmelze aplitischer Zusammensetzung. Die Temperatur des Beginns der Schmelzbildung ist vom Chemismus der Tone abhängig und liegt zwischen 670°C und 740°C. Bei Versuchen mit Na-armen Ausgangstonen (0,4% Na_2O) bleibt die Schmelzzusammensetzung bei Temperaturerhöhung weiterhin aplitisch. Bei Versuchen mit Tonen, deren Na_2O-Gehalt mit ca. 1,4% demjenigen der mittleren Zusammensetzung der Schiefertone entspricht, bilden sich mit steigender Temperatur aus den aplitischen Schmelzen *granitische*. Die Temperatur, bei der Schmelzen granitischer Zusammensetzung gerade entstanden sind, liegt zwischen 675°C und 805°C. Die jeweilige Temperatur ist innerhalb jenes Bereiches umso höher, je An-reicher der Plagioklas des hochgradig metamorphisierten Tons ist. Häufig ändert sich nicht der granitische Charakter der anatektischen Schmelze mit weiterer Erhöhung der Temperatur. Wenn jedoch im Ausgangsgestein das Gewichtsverhältnis von Na_2O zu K_2O grösser als etwa 1 ist, dann ändert sich mit Temperatursteigerung oberhalb 780°C die

granitische Schmelzzusammensetzung in eine *granodioritische*. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Menge der Schmelze bis auf maximal 80%. Allein durch Erhöhung der Temperatur um wenige Grade kann sich die Zusammensetzung der anatektischen Schmelze von aplitisch zu granitisch verändern; granodioritische Schmelzen können sich bilden, wenn die Temperatur des Beginns der Anatexis um nur etwa 50°C überschritten wird.

Schiefertone und Tone ähneln hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzungen weitgehend den Grauwacken, aber beide Gesteinsgruppen weisen einen charakteristischen Unterschied auf; denn aus dem Vergleich der mittleren Zusammensetzung von Grauwacken (Pettijohn, 1957) und der von Schiefertonen (Clark, 1924) ergibt sich, dass der Na_2O-Gehalt (3,1%) der Grauwacken beträchtlich höher ist als der K_2O-Gehalt (1,9%), während bei den Schiefertonen der K_2O-Gehalt (3,2%) grösser als der Na_2O-Gehalt (1,3%) ist. Es ist interessant zu untersuchen, in welcher Weise das gegenüber Tonen wesentlich grössere Na_2O/K_2O-Verhältnis der Grauwacken die Bildung und die Zusammensetzung der anatektischen Schmelzen beeinflusst. Deshalb wurden 8 verschiedene Grauwacken unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Tone untersucht.

Chemismus und Mineralbestand der Untersuchten Grauwacken

In den letzten Jahren sind Harzer Grauwacken von verschiedenen Autoren petrographisch sehr eingehend untersucht worden. Die erste Untersuchung stammt von Helmbold (1953), der die Tanner Grauwacke von Scharzfeld bei Bad Lauterberg bearbeitet hat. In weiteren ausführlichen Arbeiten wurden von Huckenholz (1959) ein isoliertes Vorkommen der Tanner Grauwacke bei Strassberg im Selketal und von Mattiat (1960) eine Reihe von Kulmgrauwacken im nord-westlichen Teil des Harzes untersucht. Von den in den letzten beiden Arbeiten untersuchten Grauwacken wurden uns freundlicherweise 6 charakteristische Proben zur Verfügung gestellt. Wir danken Herrn Prof. Correns und Herrn Prof. Schumann für die Überlassung dieses Untersuchungsmaterials. Als Ergänzung zu den Harzer Grauwacken wurden von uns zwei Kulmgrauwacken aus dem Rheinischen Schiefergebirge dazugenommen.

Es folgt eine Zusammenstellung der untersuchten Grauwacken mit ihren Fundpunkten:

(1) Mittelkörnige Grauwacke 1d aus dem Steinbruch "Rödelbachtal II" der Tanner Grauwacke von Strassberg, Südost-Harz (Huckenholz, 1959).

(2) Grobkörnige Grauwacke 7b aus dem Steinbruch "Rödelbachtal II" der Tanner Grauwacke von Strassberg, Südost-Harz (Huckenholz, 1959).

(3) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke OK I/33 aus dem Aufschluss an der Altenauer Vorsperre der Okertalsperre, Nordwest-Harz (Mattiat, 1960).

(4) Feinkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/25 aus einem Aufschluss im Grossen Steimkertal, Nordwest-Harz (Mattiat, 1960).

(5) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/29 aus einem Aufschluss im Grossen Steimkertal, Nordwest-Harz (Mattiat, 1960).

(6) Grobkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/16 aus einem Aufschluss im Grossen Steimkertal, Nordwest-Harz (Mattiat, 1960).

(7) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke aus dem Steinbruch Reiner, Schmittlotheim, Kr. Frankenberg/Eder, Rheinisches Schiefergebirge.

(8) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke von Bicken, Dillkreis, Rheinisches Schiefergebirge.

Die chemischen Analysen der Grauwacken sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es wurde ein im Institut erprobtes spektralphotometrisches Analysenverfahren verwendet. Die Analysen in den Spalten 3–6 sind der Arbeit von Mattiat (1960) entnommen, weil uns das Analysenpulver selbst zur Verfügung stand. Unsere Analysen der Spalten 1 und 2 unterscheiden sich von den von Huckenholz (1959) angegebenen. Dies ist verständlich, weil wir von jenen Proben nicht das Analysenpulver sondern nur Handstücke erhalten haben.—In der letzten Spalte der Tabelle 1

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der Grauwacken in Gew-%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	63,5	69,5	69,7	63,1	72,6	75,8	69,9	70,5	64,7
TiO_2	1,1	0,8	0,9	1,2	0,6	0,5	0,7	0,5	0,5
Al_2O_3	14,6	13,2	14,4	16,7	12,8	11,0	15,0	16,1	14,8
Fe_2O_3	3,0	2,2	2,6	2,4	2,2	1,8	3,1	1,7	1,5
FeO	2,2	2,1	1,0	3,1	1,4	1,2	1,3	1,5	3,9
MnO	—	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	—	Sp.	0,1
MgO	1,9	1,6	1,5	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	2,2
CaO	3,4	1,8	1,4	1,2	1,0	2,1	1,1	1,2	3,1
Na_2O	3,0	3,4	3,5	3,1	2,7	2,5	3,2	4,2	3,1
K_2O	2,4	1,4	1,8	2,1	1,3	1,2	1,7	1,9	1,9
H_2O^+	2,9*	3,5*	2,8	3,8	2,6	2,5	2,4*	1,7*	2,4
H_2O^-	—	—	0,3	0,5	0,3	0,1	0,1	—	0,7
P_2O_5	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	—	—	0,2
CO_2	2,4	0,9	0,2	0,2	0,7	0,6	0,6	0,5	1,3
	100,5	100,6	100,4	99,8	100,2	101,1	100,4	101,0	

* Einschliesslich organischer Substanz.

(1) Mittelkörnige Grauwacke 1d, Steinbruch "Rödelbachtal II", Strassberg.
(2) Grobkörnige Grauwacke 7b, Steinbruch "Rödelbachtal II", Strassberg.
(3) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke OK I/33, Aufschluss Altenauer Vorsperre.
(4) Feinkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/25 im Grossen Steimkertal.
(5) Mittelkornige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/29 im Grossen Steimkertal.
(6) Grobkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/16 im Grossen Steimkertal.
(7) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke, Steinbruch Reiner, Schmittlotheim.
(8) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke von Bicken.
(9) Mittelwerte von 23 Grauwacken (Pettijohn, 1957).

sind die von Pettijohn (1957) angegebenen Mittelwerte von 23 Grauwacken-Analysen aufgeführt.

Mittelt man die Analysenwerte der von uns untersuchten 8 Grauwacken und vergleicht sie mit den von Pettijohn angegebenen Mittelwerten, so stellt man eine Übereinstimmung in den für unsere Versuche wichtigen Na_2O- und K_2O-Gehalten fest (unsere Mittelwerte sind für $Na_2O = 3{,}2\%$; für $K_2O = 1{,}7\%$). Stärkere Abweichungen treten bei den SiO_2- und FeO-Gehalten auf, deren Mittelwerte im Falle des SiO_2 grösser und im Falle des FeO kleiner sind als die Vergleichswerte von Pettijohn. Die Abweichungen im CaO- und CO_2-Gehalt sind durch einen mehr oder weniger grossen Calcitgehalt der Grauwacken bedingt.

Die mineralogische Zusammensetzung der Grauwacken zeigt Tabelle 2. Der Quarz- und Plagioklasgehalt wurde mit dem Zählrohr-Goniometer und Vergleichsmischungen gemessen. Die ermittelten Mengen sind mit den Ergebnissen der

petrographischen Bearbeiter vergleichbar. Die An-Gehalte der Plagioklase (in Klammern) sind Mittelwerte, sie mussten aus der chemischen Analyse berechnet werden, weil in den Grauwacken stets verschiedene Plagioklase vorhanden sind. Die optisch bestimmten An-Gehalte lagen im Bereich von An 0 bis etwa 20–30.

Eine quantitative röntgenographische Mengenbestimmung des qualitativ nachgewiesenen muskovitischen Glimmers und des Chlorits mit Vergleichsmischungen war nicht möglich, da die so gemessenen Werte erheblich von den auf Grund der

Tabelle 2. Mineralgehalt der Grauwacken in Gew-%

	1	2	3	4	5	6	7	8
Quarz	34	40	40	34	50	53	42	35
Plagioklas.	28 (An 5)	33 (An 9)	32 (An 13)	30 (An 9)	23 (An 0)	26 (An 19)	29 (An 5)	40 (An 8)
Muskovitischer Glimmer*	21	14	17	20	13	12	15	17
Chlorit	10	9	6	12	7	7	6	6
Karbonat	5,5	2	1	1	2	1	1	1
Erz	4	3	3	4	3	2	4	2

* Berechnete Maximalwerte; siehe Text.

(1) Mittelkörnige Grauwacke 1d, Steinbruch "Rödelbachtal II", Strassberg.
(2) Grobkörnige Grauwacke 7b, Steinbruch "Rödelbachtal II", Strassberg.
(3) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke OK I/33 Aufschluss Altenauer Vorsperre.
(4) Feinkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/25 im Grossen Steimkertal.
(5) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/29 im Grossen Steimkertal.
(6) Grobkörnige Kulm-Grauwacke Gr. St. IV/16 im Grossen Steimkertal.
(7) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke, Steinbruch Reiner, Schmittlotheim.
(8) Mittelkörnige Kulm-Grauwacke, Bicken.

chemischen Analyse zu erwartenden Werten abwichen. Deshalb wurden für diese beiden Minerale und auch für die Mengen an Karbonat (im wesentlichen Calcit) und Erz die aus den chemischen Analysen berechneten Werte eingesetzt. Die Calcit- und Erzmenge ist bis auf eine Probe so klein, dass keine röntgenographische Mengenbestimmung möglich war.

Mit dem Zählrohrgoniometer und auch aus Guinieraufnahmen konnten keine weiteren Minerale erkannt werden. Mikroskopisch jedoch wurden ausser den erwähnten Mineralen noch Kalifeldspat und Biotit in allen Grauwacken nachgewiesen. Die beobachteten Mengen sind klein, weshalb sie in der Tabelle 2 und bei der Berechnung von Muskovit und Chlorit unberücksichtigt geblieben sind. Da, wie Huckenholz angibt, die Menge des Kalifeldspats bei den Grauwacken der Spalten 1 und 2 etwa 6% betragen könnte, wäre die berechnete Menge des Muskovits um etwa 8% zu gross. Wenn ausserdem noch 3% Biotit vorhanden wären, dann würde sich die berechnete Menge des Muskovits noch um weitere 3% erniedrigen und die Menge des Chlorits um 2%. Die in Tabelle 2 angegebenen Mengen des muskovitischen Glimmers sind also nur orientierende Maximalwerte.

Nicht aufgeführt in Tabelle 2 sind bei den Harzer Grauwacken Spuren von Apatit, Titanit, Zirkon und Glaukonit, die mikroskopisch beobachtet wurden und von den petrographischen Bearbeitern erwähnt werden. Die Grauwacken des Rheinischen Schiefergebirges wurden auf jene Nebengemengteile noch nicht untersucht.

Experimentelles

Das Gesteinspulver wurde zusammen mit etwa 15 Gew-% H_2O in Goldröhrchen eingeschweisst, so dass das System bei 2000 atm H_2O-Druck und verschiedenen Temperaturen isochemisch reagieren konnte. Die Versuchsdauer betrug 14–21 Tage; in dieser Zeit hatte sich immer das Reaktionsgleichgewicht eingestellt. Dies zeigten folgende Kontrollversuche: Die jeweilige Probe wurde zuerst einer wesentlich höheren Temperatur ausgesetzt, bei der 60–90% des Gesteins aufgeschmolzen waren und danach auf die gewünschte niedrigere Temperatur eingeregelt; andererseits wurde eine Parallelprobe direkt auf die gewünschte Temperatur gebracht. Weil beide Verfahrensweisen quantitativ dasselbe Ergebnis lieferten, muss das Gleichgewicht erreicht worden sein.

Die Versuche liefen in der Regel bei folgenden Temperaturen ab: 675°, 690°, 710°, 730°, 750° und 780°C. Zwischen diesen Temperaturen liegen nur einige Versuche, die zum Zwecke der genauen Temperaturfeststellung des Schmelzbeginns gemacht wurden, die aber, weil sie nur 7 Tage gelaufen waren, nicht weiter untersucht wurden.

Die Proben mit einem Schmelzanteil mussten sehr schnell abgeschreckt werden, um ein Auskristallisieren der Schmelze während des Abkühlens zu vermeiden. Deshalb wurde bei Beendigung dieser Versuche zuerst der Druck von der Bombe abgelassen und anschliessend die Bombe mit Wasser abgekühlt. Die Schmelze erstarrte dann so schnell zu Glas, dass keine Kristallisation während des Abkühlens beobachtet wurde.

Die Mengenbestimmung von Quarz, Plagioklas, Alkalifeldspat, Cordierit und Biotit erfolgte röntgenographisch mit dem Zählrohrgoniometer (CuK_α-Strahlung) und Vergleichsmischungen. Für die Biotitbestimmung dienten bei 715°C hydrothermal behandelte Proben der früher ausgeführten Versuchsreihe Blauer Ton + 8% $CaCO_3$ + 3% NaCl (Winkler und von Platen, 1960). In diesen Proben ist alles MgO und FeO im Biotit gebunden; diese Biotitmenge konnte also auf Grund der Analysenwerte berechnet werden, sie diente als Vergleichsstandard. Wenn für Vergleichsmischungen dagegen gefeilter Biotit benutzt wird, dann sind die röntgenographisch bestimmten Werte grösser als die auf Grund der chemischen Analyse zu erwartenden Mengen. In den hier beschriebenen Versuchen mit Grauwacken als Ausgangsgestein wird neben Biotit auch immer Cordierit gebildet.

Sillimanit–Mullit und Erz konnten nur optisch beobachtet werden. Ihre Mengen wurden berechnet.

Der An-Gehalt der Plagioklase wurde nach der t-Variationsmethode mit Hilfe der Hauptbrechzahlen (nach Smith, 1958) optisch bestimmt.

Mineralbestand der experimentellen Metamorphite vor Beginn der Anatektischen Schmelzbildung

Unter höchsttemperierten metamorphen Bedingungen, also vor Beginn der Anatexis, bildet sich unter 2000 atm H_2O-Druck aus allen Grauwacken der Mineralbestand von Biotit–Cordierit–Gneisen. Die Hauptgemengteile sind Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Cordierit und Biotit. Ausserdem entsteht bei der Metamorphose Ca-ärmerer Grauwacken Sillimanit-Mullit. Anstelle des Chlorits, des muskovitischen Glimmers und des Calcits der Grauwacken ist Cordierit, Biotit, Kalifeldspat, Sillimanit-Mullit und Anorthit-Komponente getreten.

Die quantitative Mengenbestimmung wurde hauptsächlich an Proben durchgeführt, die zuerst einige Tage bei 800°C erhitzt worden waren, wobei 60–90% des Gesteins aufgeschmolzen wurden. Ohne Unterbrechung der Versuche wurde dann die Temperatur eingestellt, bei der die Schmelzen gerade vollständig auskristallisierten. Diese Versuchsanordnung hat den Vorteil, dass die Plagioklase für die mikroskopische Untersuchung gross genug werden. Wenn die Proben gleich auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden, wie es zur Kontrolle der Reaktionsgleichgewichtseinstellung geschah, waren die Plagioklase so klein, dass nur mit grosser Mühe der An-Gehalt mikroskopisch bestimmt werden konnte.

Den quantitativen Mineralbestand der experimentellen Metamorphite kurz vor Beginn der selektiven Aufschmelzung zeigt Tabelle 3. Die gemessenen Quarz-, Plagioklas-, Kalifeldspat-,

Tabelle 3. Mineralbestand der experimentellen Metamorphite kurz vor Beginn der Anatexis

Lfd. Nr.	Ausgangs-gestein	Ver-suchs-temp. (°C)	Beginn der Schmelz-bildung ±5°C	Quarz (Gew-%)	Plagioklas		Kalifeld-spat* (Gew-%)	Cordierit (Gew-%)	Biotit (Gew-%)	Silli-manit-Mullit (Gew-%)	Erz (Gew-%)	Lfd. Nr. der Tab. 1 und 2
					(Gew-%)	% An						
1	Gr. St. IV/25	675	685	31	31	11(13)	7	8	11	8	4	4
2	Bicken	675	685	31	40	15(17)	9	8	4	3	2	8
3	OK 1/33	675	685	38	35	16(19)	8	8	4	3	4	3
4	Gr. St. IV/29	675	685	47	28	16(18)	5	8	5	5	3	5
5	Schmittl.	675	685	36	33	17(19)	9	13	1	3	4	7
6	Strassb. 7b	690	695	40	38	23(24)	3	3	9	3	3	2
7	Gr. St. IV/16	690	705	52	31	30(30)	4,5	7	5	—	2	6
8	Strassb. 1d	710	725	28	44	40(40)	9	4	10	—	4	1

* Wahrscheinlich liegt ein Alkalifeldspat mit etwas Ab-Komponente vor, die zwischen 2–15% Ab betragen wird und innerhalb jenes Bereiches umso grösser ist, je niedriger die in der vierten Spalte angegebene Temperatur des Beginns der Schmelzbildung ist; siehe Text.

Cordierit- und Biotit-Mengen stimmen mit den aus der Analyse berechneten Mengen überein, so dass die Fehler bei den berechneten Mengen des nur optisch beobachteten Sillimanit-Mullits nur klein sein können.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Plagioklase jeder metamorphisierten Grauwacke eine bestimmte einheitliche Zusammensetzung haben, während in den nicht metamorphen Sedimenten verschiedene Plagioklase vorliegen. Die optische Bestimmung der jeweiligen An-Gehalte (Tabelle 3, in Klammern) ergab eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Bei der geringen Grösse der Plagioklaskristalle beträgt der Fehler der Bestimmung etwa ±3% An.

Die Zusammensetzung der Alkalifeldspäte konnte weder optisch noch röntgenographisch bestimmt werden. Für die optische Bestimmung waren die Kristalle zu klein; die röntgenographische Bestimmung war nicht möglich, weil die $(20\bar{1})$-Interferenz in keiner der untersuchten Proben beobachtet wurde. Man könnte zunächst vermuten, dass die $(20\bar{1})$-Interferenz mit der $(10\bar{1}0)$-Interferenz des Quarzes koinzidiert. Das würde für die Zusammensetzung der Alkalifeldspäte bedeuten, dass in diesen Metamorphiten nahezu reiner Kalifeldspat vorliegt. Gegen eine solche Annahme spricht aber, dass die anatektische Schmelzbildung schon bei Temperaturen zwischen 685°C und 725°C einsetzt. Wenn nämlich reiner Kalifeldspat vorgelegen hätte, dann hätte auf Grund früherer Ergebnisse (Winkler und von Platen, 1958, 1960), die Bildung einer kotektischen Schmelze mit Quarz erst bei 740°C und 2000 atm H_2O-Druck erfolgen können. Geringe Gehalte an Ab-Komponente im Alkalifeldspat erniedrigen aber die Temperatur des Beginns der Schmelzbildung um mehrere Zehnergrade, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass die Alkalifeldspäte der aus den Grauwacken entstandenen Metamorphite einige Prozente Ab-Komponente enthalten. Hierfür sprechen ausserdem die Ergebnisse der optischen Bestimmung der An-Gehalte. Denn obwohl die Messungen nicht sehr genau sind, fällt auf (Tabelle 3), dass bis auf die beiden Versuchsreihen mit den An-reichsten Plagioklasen, bei denen der gemessene An-Gehalt gleich dem berechneten ist, alle gemessenen An-Gehalte 1–3% grösser als die berechneten sind. Die Plagioklase scheinen die etwas Ab-ärmere Zusammensetzung zu haben, welche optisch bestimmt worden ist. Damit wird es wahrscheinlich, dass kein reiner Kalifeldspat vorliegt, sondern ein Alkalifeldspat, der auf Grund der kotektischen Schmelztemperaturen etwa 2–15% Ab enthalten könnte. Wir vermuten, dass dies der Fall ist, und dass die $(20\bar{1})$-Interferenz nicht mit der Quarzlinie koinzidiert, sondern, wegen der geringen Menge des Alkalifeldspats von nur 3–9%, nicht beobachtet werden kann.

Der Mineralbestand aller aus den Grauwacken gebildeten hochgradigen Metamorphite (Tab. 3) ist der von Cordierit–Biotit-Gneisen oder –Hornfelsen. Unter dem relativ niedrigen H_2O-Druck von 2000 atm hat sich die für die Pyroxen–Hornfels–Fazies charakteristische Mineralassoziation Cordierit + Biotit + Plagioklas + Alkalifeldspat + Quarz gebildet, wozu sich in sechs von acht Fällen noch Sillimanit–Mullit gesellt; Muskovit ist bezeichnenderweise abwesend. Die darstellenden Punkte der Metamorphite sind im *ACF*-Diagramm der Pyroxen–Hornfels–Fazies eingetragen; Punkte der Abb. 1; die Nummerierung entspricht den laufenden Nummen der Tabelle 3.

Aus der Lage der Punkte könnte man zunächst folgern, dass bei allen Metamorphiten, mit Ausnahme der Nr. 5 und 2, Hypersthen oder Hypersthen + Biotit auftreten müssten; es tritt aber kein Hypersthen auf, sondern nur Biotit. Die Abwesenheit von Hypersthen wird sofort verständlich, wenn die Lage der Projektionspunkte entsprechend der festgestellten Biotit-Menge korrigiert wird. Da alle Metamorphite Biotit enthalten, ist die Korrektur der Lage aller Projektionspunkte im *ACF*-Diagramm notwendig (Eskola, 1939, S. 350); denn infolge der vorhandenen, aber im Diagramm nicht dargestellten K-Komponente bildet sich Biotit und entzieht dem *ACF*-System einen der Biotit-Menge entsprechenden Anteil der (Mg, Fe)-Komponente. Auf Grund der festgestellten Biotit-Mengen und unter

der vereinfachenden Annahme, dass das Gewichtsverhältnis von MgO zu FeO im Biotit das gleiche wie im Ausgangsgestein ist, konnte die notwendige Korrektur vorgenommen werden. Die Lage der für das *ACF*-Diagramm korrigierten Projektionspunkte ist in Abb. 1 durch Kreise angegeben. Man stellt jetzt fest, dass kein Hypersthen zu erwarten ist, dass aber in fast allen Fällen Sillimanit neben Cordierit und Plagioklas auftreten muss. In Nr. 7 und 8 (Abb. 1) ist dagegen kein Sillimanit zu erwarten, und er ist auch nicht beobachtet worden. Damit sind diese experimentellen Befunde völlig verständlich.

Man kann nun die quantitativen Verhältnisse der Mengen von Cordierit zu

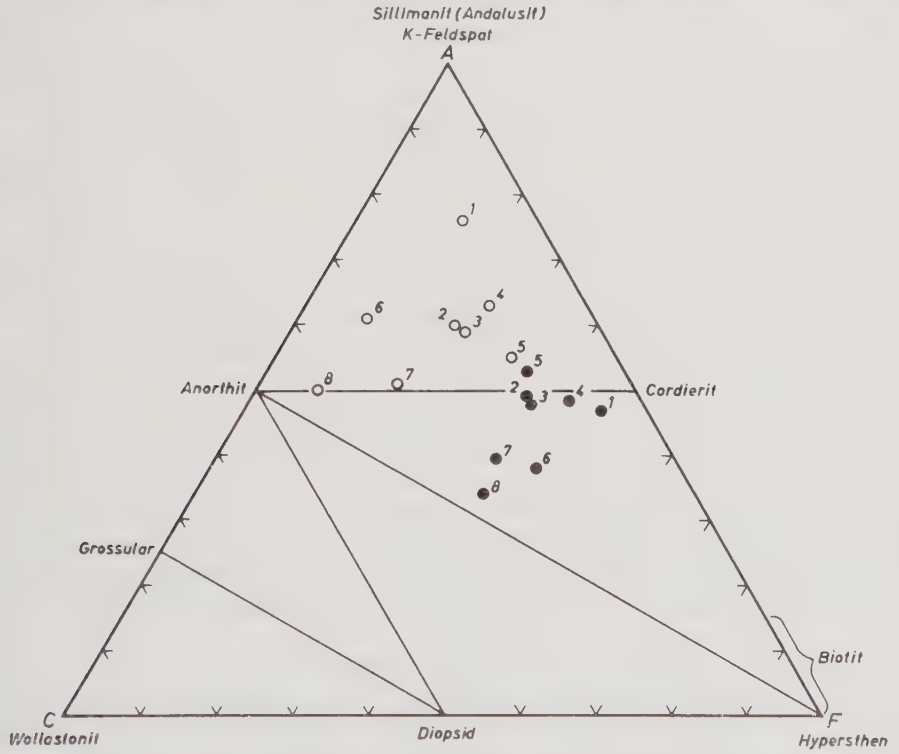

Abb. 1. *ACF*-Diagramm der Pyroxen–Hornfelsfazies mit den darstellenden Punkten für die verschiedenen metamorphisierten Grauwacken. Die Nummerierung entspricht den laufenden Nummern der Tabelle 3. Die Punkte stellen das auf Grund der üblichen Berechnungsvorschriften ermittelte *ACF*-Verhältnis dar. Wenn die Korrektur für die jeweiligen Biotitmengen vorgenommen wird, dann gelten die entsprechenden Kreise.

Sillimanit zu der Menge der Anorthitkomponente, die sich in den Experimenten gebildet haben, mit denjenigen vergleichen, die aus dem *ACF*-Diagramm ablesbar sind. Das Ergebnis ist sehr befriedigend. —Das Na_2O der Gesteine ist nur für die Bildung von Albit-Komponente benötigt worden, und diese ist überwiegend in den Plagioklas, nur untergeordnet in den Alkalifeldspat eingetreten. Daher kann man nach Berechnung der mit der CaO-Menge gebildeten Anorthitkomponente die Zusammensetzung und Menge der Plagioklase ermitteln und dann auch das Mengenverhältnis von Cordierit zu Sillimanit zu Plagioklas kontrollieren; die Messungen werden gut bestätigt.

Wenn man nun wüsste, wovon das in den Metamorphiten gebildete Mengenverhältnis von Cordierit zu Biotit abhängt, dann könnte man durch Berücksichtigung des sich auf Biotit und Kalifeldspat verteilenden K_2O der Gesteinsanalyse den quantitativen Mineralbestand aller aus den Grauwacken gebildeten Metamorphite erklären. In einer früheren Untersuchung (Winkler, 1960, S. 72, Abb. 4) ist festgestellt worden, dass das Mengenverhältnis von Cordierit zu Biotit kontinuierlich kleiner wird, wenn die CaO-Menge des Gesteins ansteigt.

In jenen Experimenten war jedoch nur die Menge des CaO geändert worden, während alle anderen Verhältnisse der Oxyde unverändert geblieben sind. Die Abnahme der Cordieritmenge mit steigendem CaO-Gehalt war dadurch zu erklären, dass mit zunehmender Bildung von Anorthikomponente immer mehr Al_2O_3 gebunden wurde, so dass immer weniger Al_2O_3 für die Bildung von Cordierit zur Verfügung stand; die Menge des (Mg, Fe)O, die nicht im Cordierit gebunden werden konnte, nahm also ständig zu und führte zur vermehrten Bildung von Biotit. In jener Versuchsreihe wurde also das Mengenverhältnis von Cordierit zu Biotit umso kleiner, je grösser das Verhältnis von CaO zu Al_2O_3 wurde, wenn alle anderen Oxydverhältnisse unverändert bleiben.

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzungen unserer Grauwacken zeigt aber, dass nicht nur jenes Oxydverhältnis, sondern auch die meisten anderen Verhältnisse verschieden sind. Versucht man dies zu berücksichtigen, indem man die darstellenden Punkte z.B. für das *AKF*-Diagramm berechnet, dann kann man, mit Ausnahme der Nr. 1 und 7 (Tab. 3), wenigstens qualitativ das ermittelte Mengenverhältnis Cordierit zu Biotit verstehen. Die Ausnahmestellung der Nr. 1, die ein zu kleines Cordierit zu Biotit-Verhältnis aufweist, könnte vielleicht durch das grosse FeO/MgO-Verhältnis des Ausgangsgesteins (Tabelle 1, Spalte 4) bedingt sein. Das bei Nr. 7 zu grosse Verhältnis von Cordierit zu Biotit lässt sich noch nicht erklären. Offensichtlich sind die Bildungsbedingungen für das Mengenverhältnis von Cordierit zu Biotit so komplex, dass das im *AKF*-Diagramm berücksichtigte Komponentenverhältnis noch nicht ausreicht, um sie vollständig zu erkennen.

Bildung anatektischer Schmelzen

In den früheren Untersuchungen mit verschiedenen Tonen als Ausgangsgestein beginnt die Anatexis bei allen Versuchsreihen mit der Bildung einer Quarz–Alkalifeldspat-Schmelze. Die Temperatur, bei der sich gerade eine Schmelze zu bilden beginnt, hängt ab vom Ab-Gehalt der Alkalifeldspäte. Bei einem Ab-Gehalt von 18% liegt die Temperatur bei 670°C, bei 8,5% und 3% Ab zwischen 720°C und 730°C und schliesslich bei reinem Kalifeldspat zwischen 740°C und 745°C. Erst bei Temperatursteigerung um einige Grade werden Plagioklas und weitere Mengen an Quarz aufgeschmolzen, wobei der Plagioklas fraktioniert schmilzt. In diesen Schmelzen lösen sich auch einige Prozente Biotit und Cordierit bzw. Pyroxen.

In den bisherigen Untersuchungen wurden bis zu 80% des hochgradigen Metamorphits aufgeschmolzen. Ein kristalliner Rest, der auch bei weiterer Temperatursteigerung nur wenig gelöst wird, besteht je nach Zusammensetzung des Ausgangsgesteins aus Erz, Biotit, Cordierit bzw. Pyroxen, aus An-reichem Plagioklas und bisweilen Quarz.

In der vorliegenden Untersuchung mit Grauwacken als Ausgangsgestein

beginnt die selektive Schmelzbildung zwischen 685°C und 725°C (siehe Tabelle 3). Es bildet sich auch in diesen Versuchen zuerst aus der gesamten Alkalifeldspatmenge zusammen mit etwa gleichen Teilen an Quarz eine Alkalifeldspat–Quarz-Schmelze aplitischer Zusammensetzung. Es ist wahrscheinlich, dass auch hier die Temperatur des Schmelzbeginns umso niedriger ist, je grösser der Ab-Gehalt der Alkalifeldspäte ist.

Der Temperaturbereich, in dem die reine Quarz Alkalifeldspat-Schmelze vorliegt, ist in allen Fällen wiederum sehr klein. Er beträgt etwa 5°–10°C. Anschliessend wird Plagioklas zusammen mit Quarz aufgeschmolzen. Nur in zwei von unseren 8 Versuchsreihen lagen die Versuchstemperaturen so günstig, dass gerade dieser Bereich, in dem nur Quarz und Alkalifeldspat in die Schmelze gegangen sind, erfasst wurde (siehe Tabelle 5). Es besteht jedoch kein Zweifel, dass sich auch in den anderen Versuchsreihen zuerst eine Quarz Alkalifeldspat-Schmelze bildet, in der bei gesteigerter Temperatur Plagioklas und einige Prozente Biotit, Cordierit und Sillimanit gelöst werden.

Der Plagioklas wird fraktioniert aufgeschmolzen; dies konnte bei der Anatexis von metamorphisierten Grauwacken wieder sehr klar festgestellt werden. In Tabelle 4 sind die gemessenen Zusammensetzungen der kristallin gebliebenen An-reicheren Plagioklase und diejenigen des in der Schmelze gelösten Ab-reicheren Teils der Plagioklase in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Die Tabelle 4 ist um die Werte erweitert worden, welche bereits früher bei der Anatexis metamorphisierter calcitführender Na-reicher Tone erhalten worden sind (Winkler und von Platen, 1960). Man sieht bei Betrachtung der horizontalen Reihen der Tab. 4, dass die Zusammensetzung der Plagioklaskristalle mit steigender Temperatur stets An-reicher wird.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Plagioklaskristalle stehen nun nicht, wie beim System Ab–An–H_2O, nur mit Gas und einer an Wasser gesättigten Plagioklasschmelze im Gleichgewicht, sondern mit wesentlich komplexeren Schmelzen, welche neben Ab-reicherer Plagioklas-Komponente (Spalten B der Tabelle 4) und H_2O auch noch vor allem Quarz- und Kalifeldspat-Komponente und ausserdem geringe Mengen an Biotit- und Cordierit-Komponente enthalten. Mit solchen Schmelzen und Gas stehen die Plagioklaskristalle aber nicht alleine im Gleichgewicht, sondern ausserdem noch mit Kristallen von Quarz, Biotit, Cordierit, Erz und bisweilen Sillimanit (siehe Tabelle 5, S. 60.)

Um das komplexe System anschaulich mit dem System Ab–An–H_2O (Yoder *et al.*, 1957) vergleichen zu können, ist dieses zusammen mit den Werten der Tabelle 4 graphisch in Abb. 2 dargestellt. Die Zusammensetzungen der Plagioklase sind zwar bei einer gegebenen Temperatur nicht gleich (siehe auch die vertikalen A-Spalten der Tabelle 4), was zum Teil auf Messfehler, zum Teil sicherlich auch auf chemische Unterschiede der der Anatexis unterworfenen Gesteine zurückzuführen sein dürfte, aber man kann *gemittelte* Kurven durch die Punkte ziehen. Diese können nun mit der Projektion der Solidus- und Liquidusfläche des Ab–An–H_2O-Systems verglichen werden. Man stellt trotz unterschiedlicher Neigung der Kurven zunächst folgende Gemeinsamkeit fest: Ein Plagioklas bestimmter Zusammensetzung steht im System Ab–An–H_2O und auch im gemittelten komplexen System mit der *gleichen* Ab-reicheren Plagioklaskomponente der Schmelzphase im Gleichgewicht.

Tabelle 4. Anorthitgehalt der Plagioklase bei den verschiedenen Temperaturen

Ausgangsgestein	675°		690°		710°		730°		750°		780°		810°	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Gr. St. IV/25	13	—	15	0	23	7,5	46	7	—	11,5	—	11,5		
Bicken	17	—	20	0	23	10	—	15	—	15	—	15		
OK I/33	19	—	21	0	30	0	36	11	—	16	—	16		
Gr. St. IV/29	18	—	18	0	22	6,5	29	14,5	—	16,5	—	16,5		
Schmittloth.	19	—	19	—	24	7	31	8	—	17	—	17		
Strassb. 7b			24	—	27	9	31	15,5	52	21	—	23		
Gr. St. IV/16			30	—	30	—	46	13	49	19,5	—	30		
Strassbg. 1d			39	—	40	—	46	16	54	19,5	76?	29,5		
Bl.T. + 5% $CaCO_3$ + 3% NaCl							54	—			61	?	75	21?
Bl.T. + 5% $CaCO_3$ + 6% NaCl							40	—			52	19	65	29
Bl.T. + 8% $CaCO_3$ + 3% NaCl							61	—			65	?	75	21?
Bl.T. + 8% $CaCO_3$ + 6% NaCl							46	—			56	19	65	31
Bl.T. + 15% $CaCO_3$ + 3% NaCl							60	—			65	?	81	18?
Bl.T. + 15% $CaCO_3$ + 6% NaCl							45	—			57	18	71	31

Spalte A: gemessene An-Gehalte der kristallin gebliebenen Plagioklase; ein Strich bedeutet, dass aller Plagioklas aufgeschmolzen ist.

Spalte B: berechnete An-Gehalte der aufgeschmolzenen Plagioklaskomponente; ein Strich bedeutet, dass noch keine Plagioklaskomponente in Schmelze gegangen ist.

Anmerkung:

Die Fragezeichen in den Versuchsreihen Bl.T. + $CaCO_3$ + 3% NaCl, die neben die Werte für die berechnete Zusammensetzung der aufgeschmolzenen Plagioklaskomponente bei 810°C gesetzt sind, bedeuten, dass diese Werte wegen der geringen Menge an aufgeschmolzener Plagioklaskomponente unsicher sind. Denn ein Messfehler von ±3% An bei der optischen An-Gehaltsbestimmung der kristallin gebliebenen Plagioklase bedingt bereits einen Fehlerbereich von ca ±8% An für die in der Schmelze gelöste Plagioklaskomponente. In der Spalte B bei 780°C musste wegen der noch geringeren Menge der in Schmelze gegangenen Plagioklase auf die Angabe einer Zusammensetzung der Plagioklaskomponente verzichtet werden.

Der An-Gehalt der kristallinen Plagioklase in den Versuchen mit der Grauwacke Strassberg 1d bei 780°C ist unsicher, weil bei dieser Temperatur nur noch 10% Plagioklas kristallin geblieben sind.

Z.B. stehen im System Ab An–H_2O Plagioklase der Zusammensetzung An 30, 50 bzw. 70 mit einer Schmelze im Gleichgewicht, welche die Zusammensetzung An 5, 13 bzw. 29 hat; im komplexen System enthalten die entsprechenden anatektischen Schmelzen eine Plagioklaskomponente praktisch gleicher Zusammensetzungen von An 7, 15 bzw. An 30, obwohl die Schmelzen nicht nur Plagioklaskomponente sondern auch erhebliche Mengen an Quarz- und Kalifeldspatkomponente enthalten. Diese zusätzlichen Komponenten beeinflussen also im Mittel nicht die Gleichgewichtszusammensetzungen von kristallinem Plagioklas und aufgeschmolzener Plagioklaskomponente.* Die gleiche Feststellung wird getroffen, wenn man das

* Der im vorhergehenden Satz gebrauchte Ausdruck "im Mittel" bezieht sich auf die gemittelten Kurven der Abb. 2. Aus der Streuung der Werte erkennt man jedoch, dass erhebliche Abweichungen vom Mittel auftreten, welche vor allem auf chemische Unterschiede der verschiedenen untersuchten Gesamtsysteme zurückzuführen sein werden. Daher ist folgendes möglich: Eine Schmelze, in der die Plagioklaskomponenten z.B. im Verhältnis der Zusammensetzung Ab 85/An 15 stehen, wird auf Grund der gemittelten Kurve bei 755°C im Gleichgewicht mit An-reicherem Plagioklas, Quarz und Gas gebildet. In anderen Systemen dagegen kann das Komponentenverhältnis Ab zu An = 85 : 15 innerhalb der Schmelze bereits bei 730° oder aber erst bei 780 bzw. 810°C vorliegen. Dadurch erklärt sich auch, dass z.B. granitische Schmelzen fast gleicher Zusammensetzung bei recht unterschiedlichen Temperaturen anatektisch entstehen und infolgedessen überhitzt sein können.

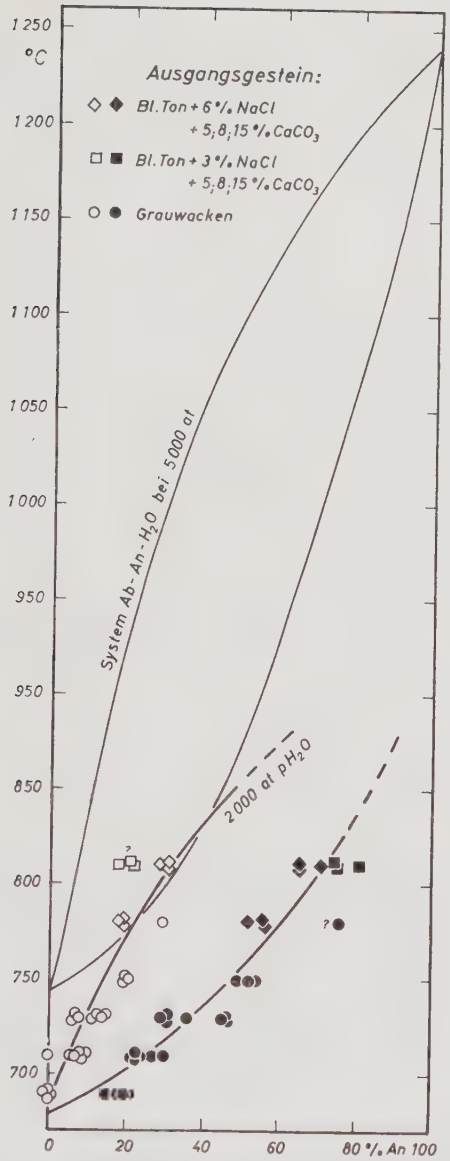

Abb. 2. Darstellung der Plagioklaszusammensetzung im Restkristallin und der damit im Gleichgewicht stehenden Zusammensetzung der Plagioklaskomponente in der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurden alle Plagioklaszussamensetzungen, wie sie in den von uns bisher untersuchten komplexen kotektischen Schmelzen bei 2000 atm H_2O-Druck auftreten, berücksichtigt. Zum Vergleich ist die Projektion des Systems Ab–An–H_2O bei 5000 atm eingezeichnet (Yoder *et al.*, 1957).

trockene System Ab–An mit dem System Ab–An–H_2O vergleicht, in dem die zusätzliche H_2O-Komponente der Schmelze jene Relationen ebenfalls nicht verändert.

Der wesentliche Unterschied bezüglich des Verhaltens der Plagioklase gegenüber der Schmelze in den beiden Systemen besteht darin, dass die Projektion der

Tabelle 5. Verhältnis der Komponenten in den anatektischen Schmelzen in Gew-% bei verschiedenen Temperaturen

Ausgangsgestein	Versuchs-temperatur (°C)	Quarz	Plagioklas		Alka-lifeldspat	Cordierit	Biotit	Sillimanit-Mullit	Schmelz-menge
			Ab	An					
		(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)
Gr. St. IV/25	690	41	21,5	0	37,5	0	0	0	23
	710	36	38,8	3,2	19	0	3,5	0	48
	730	32	41,4	3,1	16,5	0	2	5	59
	750	35	39,8	5,2	14,5	0	1	4,5	68
	780	38,5	37,2	4,8	13,5	0	2	4	73
Bicken	690	38	17,0	0	37,5	0	7,5	0	24
	710	32	35,1	3,9	19	4	6	0	47
	730	31	37,4	6,6	9,5	8	4,5	3	94
	750	32,5	36,5	6,5	9,5	8	4	3	96
	780	32,5	36,5	6,5	9,5	8	4	3	96
OK I/33	690	41,5	15,5	0	43	0	0	0	19
	710	37,5	37,5	0	25	0	0	0	25
	730	33,5	42,3	5,2	17	0	0	0	50
	750	34	41,1	7,9	13	0	0	4	74
	780	37	37,0	7,9	12	1	2,5	3,5	82

Gr. St. IV/29	690	44	10,0	0	46	0	0	0	10
	710	32	35,1	2,4	23,5	0	7	0	20
	730	32,5	37,6	6,4	9,5	3,5	10,5	0	49
	750	35,5	33,6	7,9	7	4	7,5	4,5	68
	780	35,5	33,6	7,9	7	4	7,5	4,5	68
Schmittlotheim	690	47	0	0	53	0	0	0	19
	710	39	27,0	2,0	32	0	0	0	31
	730	35	35,9	3,1	23	0	3	0	43
	750	33,5	36,1	7,4	13,5	2	3,5	4	75
	780	34	32,9	6,1	12	6	5,5	3,5	83
Strassbg. 7b	710	34,5	41,0	4,0	20,5	0	0	0	15
	730	41	38,9	7,1	8	1	4	0	38
	750	37	37,5	10,0	4	1	7	3,5	73
	780	39	34,6	10,4	3,5	2,5	7	3	86
Gr. St. IV/16	710	53	0	0	47	0	0	0	10
	730	32	41,8	6,2	14	0	6	0	31
	750	35,5	33,8	8,2	9	4,5	9	0	48
	780	35	34,3	14,7	7	2	7	0	63
Strassbg. 1d	730	37	21,8	4,2	37	0	0	0	25
	750	32,5	33,4	8,1	21,5	0	4,5	0	43
	780	30	35,3	14,7	14	0	6	0	67

Liquidus- und Solidusfläche des komplexen Systems bei tieferen Temperaturen und nicht parallel zu den Kurven des einfachen Systems verläuft. Das bedeutet, dass im komplexen System ein Plagioklas bestimmter Zusammensetzung bei niedrigerer Temperatur mit der Schmelze im Gleichgewicht steht als im System Ab–An–H_2O. Der Temperaturunterschied ist umso grösser, je An-reicher der Plagioklas ist. Z.B. stehen im System Ab–An–H_2O Plagioklase der Zusammensetzung An 20, An 50 bzw. An 70 bei 775°, 870° bzw. 995°C mit Schmelze und Gas im Gleichgewicht, während im komplexen System die entsprechenden Temperaturen für An 20 = etwa 700°C, für An 50 = 775°C und für An 70 = 805°C sind.

In unseren Experimenten stehen die Plagioklase mit anatektischen Schmelzen im Gleichgewicht, welche—wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird—granitische, granodioritische bis tonalitische Zusammensetzung haben. Früher ist bereits nachgewiesen worden (Winkler und von Platen, 1960), dass anatektische Schmelzen z.B. granitischer Zusammensetzung, wenn sie von den in ihr schwimmenden Kristallen separiert werden, um mehr als 100°C *überhitzt* sein können und daher in seichtere und kältere Krustenteile durch tektonische Kräfte intrudiert werden können. Ein solches durch Anatexis entstandenes, überhitztes, palingenes granitisches Magma, welches (bei 2000 atm H_2O-Druck) eine Temperatur von z.B. 810° bzw. 750°C haben kann, ist nun in der Lage, bei einer Assimilation Plagioklase von der Zusammensetzung An $\leq 70 \pm 10$ bzw. An $\leq 50 \pm 10$ fraktioniert auf*zuschmelzen*. Es hängt von der genauen Zusammensetzung und der Menge der assimilierten Plagioklase ab, ob diese vollständig aufgeschmolzen werden, oder ob ein An-reicherer kristalliner Rest von Plagioklasen übrig bleibt. Diese Folgerungen modifizieren die bisherigen Vorstellungen von der Assimilation durch anatektisch entstandene, separierte und dadurch überhitzte granitische und granodioritische Magmen.

Zusammensetzung der anatektischen Schmelzen

Die Zusammensetzung der Schmelzen wurde aus der Mengenabnahme der einzelnen Minerale berechnet, weil eine Trennung des Glases vom kristallinen Rest nicht möglich war. Dieses Verfahren war für alle Minerale anwendbar, deren Mengen röntgenographisch gemessen werden konnten. Eine Ausnahme machen Sillimanit-Mullit und das in allen Proben vorhandene Erz. Der Erzgehalt bleibt auch in den höchsttemperierten Proben auf Grund optischer Schätzungen konstant, weshalb er bei der Schmelzzusammensetzung unberücksichtigt gelassen wird. Anders ist es beim Sillimanit-Mullit, der – wieder auf Grund optischer Schätzungen – bei höheren Temperaturen, wenn etwa 50% des Metamorphits aufgeschmolzen sind, in merklichen Mengen gelöst wird.

Die Menge des Sillimanit-Mullits beträgt in den hochgradigen Metamorphiten je nach ihrer Ausgangszusammensetzung 0–3% und in je einem Falle 5 und 8%. In den Proben der Versuchsreihen mit 5 und 8% Sillimanit–Mullit waren noch bei 780 C die charakteristischen Sillimanit–Mullit–Nadeln zu erkennen, während bei den Proben, welche ursprünglich nur 3% Sillimanit enthielten, mikroskopisch keine Nadeln mehr beobachtet wurden. In der Regel wurde festgestellt, dass etwa 3% Sillimanit dann in der Schmelze gelöst sind, wenn ihr Mengenanteil 50% übersteigt. Deshalb wurden für alle Versuchsreihen mit Sillimanit, wenn mehr als die Hälfte des Gesteins aufgeschmolzen war, 3% der Sillimanit-Mullit-Menge zur Schmelze gerechnet, und vereinfacht angenommen, dass bei niedrigeren Temperaturen noch kein Sillimanit gelöst ist.

In Tabelle 5 sind die prozentualen Schmelzzusammensetzungen mit steigender Temperatur für jede Versuchsreihe zusammengestellt. In der letzten Spalte ist die jeweilige Schmelzmenge angegeben, welche auf den Metamorphit vor Beginn der Schmelzbildung bezogen ist.

Vergleicht man die Schmelzzusammensetzung der einzelnen Versuchsreihen bei den verschiedenen Temperaturen, so zeigt sich, dass mit steigender Temperatur der Quarzgehalt der Schmelzen sich wenig verändert, während der Plagioklasgehalt zunimmt. Die Menge an Alkalifeldspat nimmt ab, wie es nicht anders zu erwarten ist, da zu Beginn der Schmelzbildung die gesamte Alkalifeldspatmenge zusammen mit etwa gleichen Teilen an Quarz aufgeschmolzen wird.

Die in der Schmelze gelösten Mengen an Cordierit und Biotit nehmen wie die Plagioklasmenge, mit steigender Temperatur zu. Die prozentualen Mengen sind nicht sehr genau angebbar, weil die röntgenographisch gemessenen Werte, aus denen sie berechnet wurden, einen erheblichen Messfehler enthalten. Dazu kommt, dass diese Minerale wahrscheinlich fraktioniert schmelzen, d.h. dass zuerst die Fe-Komponente herausschmilzt, was Intensitätsänderungen mit sich bringen wird, die bei der Mengenbestimmung unberücksichtigt geblieben sind. Unabhängig hiervon kann man aber feststellen, dass die Schmelzen bis zu etwa 12% an gelöstem Biotit und Cordierit enthalten. In den Versuchsreihen mit den Grauwacken Gr. St. IV/25 und OK I/33 sind nur maximal 2 bzw. 3,5% an Mafiten gelöst, während in den anderen Versuchsreihen die gelösten Mengen doppelt bis dreifach so gross sind. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann bisher noch nicht gegeben werden.

Es soll nun die sich mit steigender Temperatur verändernde Zusammensetzung der anatektischen Schmelzen anschaulich dargestellt werden. Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass selbst bei der höchsten Versuchstemperatur von 780°C die Komponenten Quarz, Kalifeldspat und Albit kaum weniger als 80% der Schmelze ausmachen; ihr Anteil erhöht sich bei tieferen Temperaturen natürlich bis auf 100%. Zum Zwecke des Vergleichs mit magmatischen Gesteinen ist es zweckmässig und zugleich anschaulich, das normative Verhältnis der Komponenten Q : Or : Ab graphisch darzustellen. Dies ist in den Abb. 3, 4 und 5 geschehen. Die Norm wurde aus der chemischen Zusammensetzung der Schmelzen, die sich aus den Komponenten der Tabelle 5 ergab, berechnet. In die Abbildungen wurde zum Vergleich das Q : Or : Ab-Verhältnis der mittleren Zusammensetzung der Kalkalkaligranite, Biotit–Granodiorite und Tonalite nach Nockolds (1954) und die kotektische Linie für 2000 atm H_2O-Druck nach Tuttle und Bowen (1958) eingezeichnet.

Es ist auffallend, dass fast alle Schmelzzusammensetzungen etwas oberhalb der kotektischen Linie liegen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass es sich bei unseren Versuchen nicht um das einfache System Quarz–Orthoklas Albit sondern um das komplexere System Quarz–Orthoklas–Plagioklas handelt; denn Plagioklas wird sich in geringerer Menge als Albit in einer Schmelze bestimmter Temperatur und Zusammensetzung lösen. Man stellt fest, dass mit steigender Temperatur die Zusammensetzung jeder Schmelze sich parallel der kotektischen Linie von der Q–Or–Seite in Richtung auf die Q–Ab–Seite hin verändert. Wenn die jeweilige Schmelze eine Zusammensetzung zwischen den darstellenden Punkten von Biotit–Granodioriten und Tonaliten erreicht hat, entfernt sie sich von der kotektischen Linie in Richtung auf die Q–Ecke; die Erklärung hierfür wird auf S. 66 gegeben.

Die Schmelzen, die sich in den einzelnen Versuchsreihen bei den tiefsten Temperaturen bilden, sind reich an Quarz und Kalifeldspat, ihre Zusammensetzung ist aplitisch. Sie werden –wie schon erwähnt –nicht in allen Versuchsreihen beobachtet, weil der Temperaturbereich, in dem sie sich bilden, nur etwa 5–10°C beträgt. Bei geringer Temperatursteigerung werden erhebliche Mengen an Plagioklas zusammen mit Quarz aufgeschmolzen, wodurch die Schmelzen *granitisch* werden. Aber

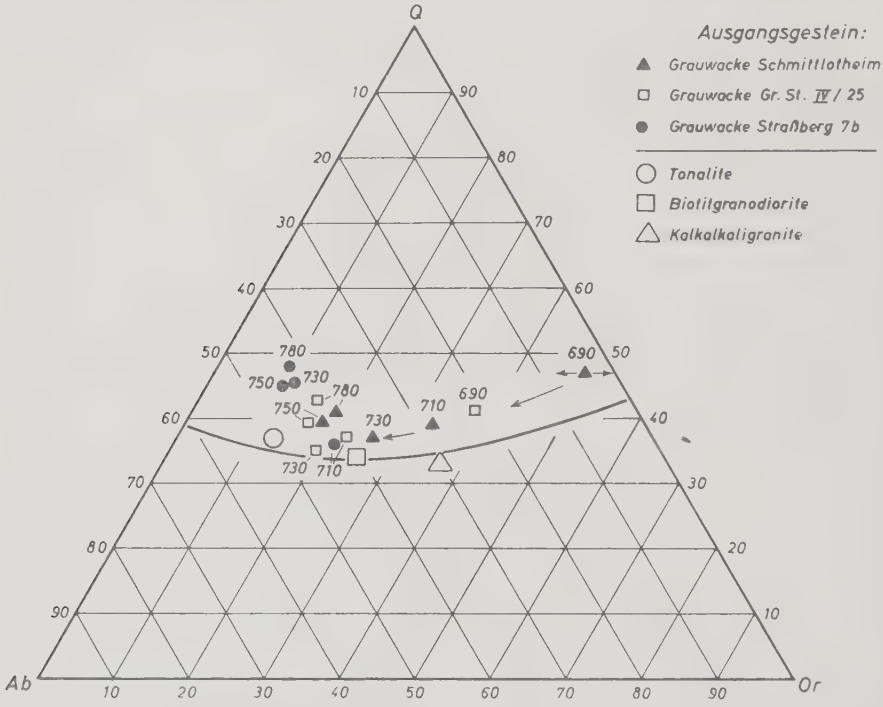

Abb. 3. Normatives Komponentenverhältnis Q : Ab : Or von Schmelzen, wie sie bei der Anatexis von metamorphisierten Grauwacken bei den verschiedenen Versuchstemperaturen (in °C) und bei 2000 atm H_2O-Druck entstehen. Zum Vergleich ist das Q : Ab : Or-Verhältnis der mittleren Zusammensetzung von Kalkalkaligraniten, Biotitgranodioriten und Tonaliten (nach Nockolds, 1954) mit eingezeichnet. Die kotektische Linie für das System Q–Ab–Or H_2O und 2000 atm H_2O-Druck (nach Tuttle und Bowen, 1958) ist ebenfalls angegeben.

auch der Bereich, in dem jene Schmelzen vorliegen, ist sehr klein. Er beträgt maximal etwa 20°C. Hierin unterscheidet sich die Anatexis metamorpher Grauwacken von derjenigen bei metamorphisierten Tonen; denn bei dieser bleiben granitische anatektische Schmelzen meistens über einen grossen Temperaturbereich fast unverändert (Winkler und von Platen, 1958, 1960).

Mit steigender Temperatur wird bei der Anatexis metamorpher Grauwacken immer mehr Plagioklas aufgeschmolzen, so dass die Schmelzen dann *granodioritisch* werden. Es hängt von der Plagioklasmenge und der Zusammensetzung ab, ob der Temperaturbereich in dem granodioritische Schmelzen vorliegen, gross oder klein ist. In folgenden Beispielen ist er gross, d.h. der granodioritische Charakter der Schmelzzusammensetzung bleibt über mehr als 50°C erhalten: Wenn ab einer

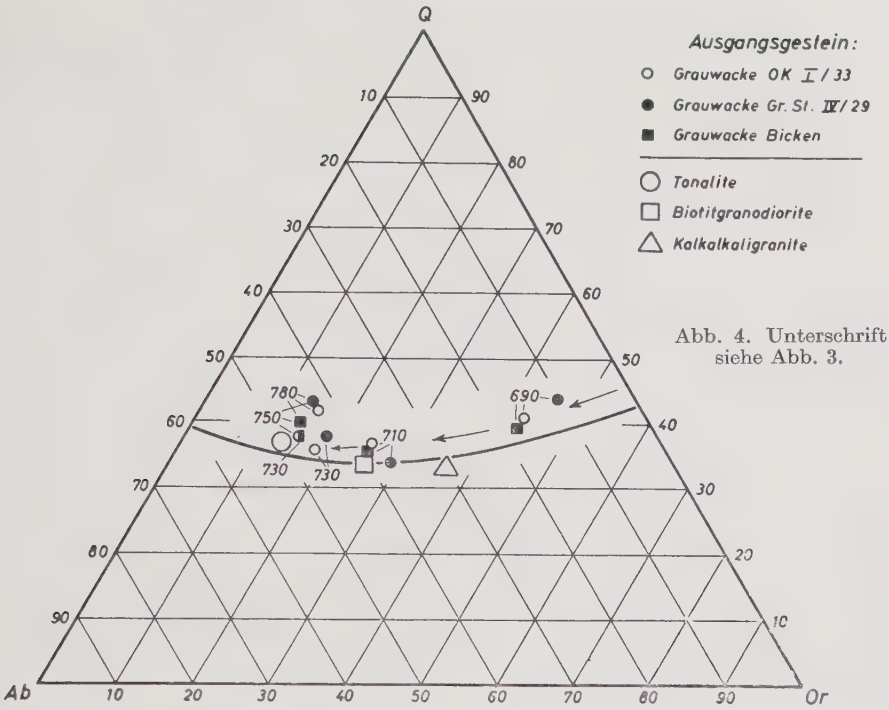

Abb. 4. Unterschrift siehe Abb. 3.

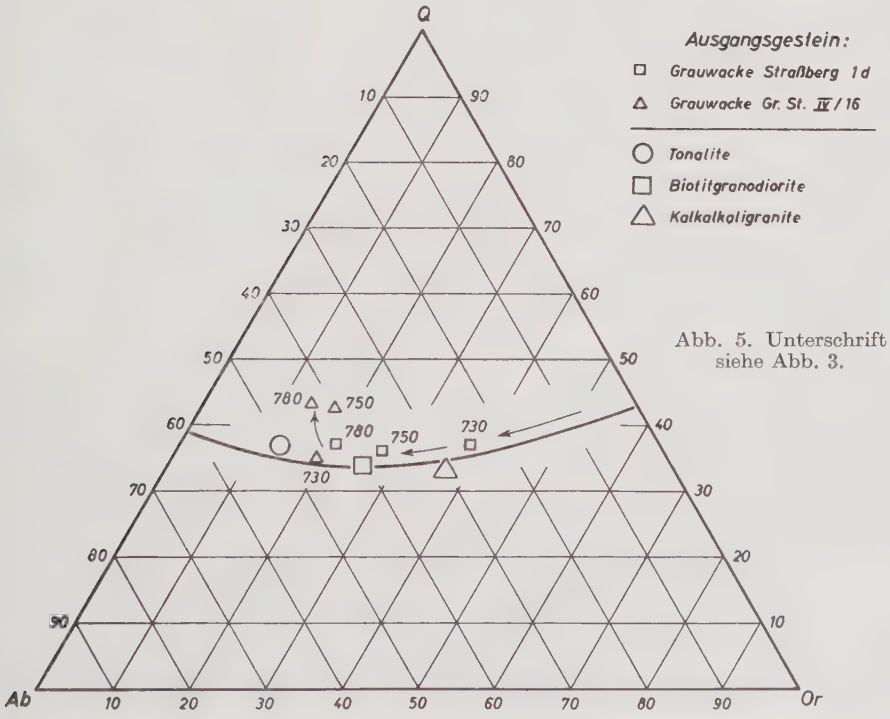

Abb. 5. Unterschrift siehe Abb. 3.

bestimmten Temperatur schon aller Plagioklas aufgeschmolzen ist, wie z.B. in der Versuchsreihe mit der Grauwacke von Schmittlotheim, Abb. 3, so löst sich mit steigender Temperatur nur noch wenig Quarz in der Schmelze; die Schmelzzusammensetzung bleibt granodioritisch. Das gleiche geschieht, wenn die kristallin gebliebenen Plagioklase während des fraktionierten Schmelzens sehr An-reich werden, so z.B. in der Versuchsreihe mit der Grauwacke Strassberg 1d. Hier wurde bei 780°C die Zusammensetzung der Plagioklase mit An 76 bestimmt, welche ebenso wie die Plagioklasmenge auch noch bei 800°C unverändert geblieben ist; es bedarf also einer erheblichen Temperatursteigerung um mehrere Zehnergrade, damit weiterer Plagioklas in der Schmelze gelöst wird. Die Zusammensetzung der Schmelze bleibt daher über einen grossen Temperaturbereich granodioritisch.

Eine granodioritische Zusammensetzung kann andererseits aber auch ein Durchgangsstadium darstellen, welches bei Temperaturerhöhung um etwa 20°C durchschritten wird. Dies ist der Fall, wenn noch An-ärmerer Plagioklas kristallin vorhanden ist. Denn in diesen Fällen werden mit steigender Temperatur weitere Mengen von Plagioklas und Quarz von der Schmelze aufgenommen. Dadurch tritt der Anteil der Kalifeldspatkomponente in der Schmelze so weit zurück, dass eine *tonalitische* Zusammensetzung angenähert bzw. erreicht wird. Es hängt wieder von der Menge und der Zusammensetzung des noch zur Verfügung stehenden Plagioklases ab, ob die Schmelze wirklich tonalitisch wird oder eine Zusammensetzung zwischen tonalitisch und granodioritisch annimmt. Alle Übergänge, welche hinreichend aus der Natur bekannt sind, sind auch hier möglich.

Dass die Schmelzzusammensetzungen granodioritisch bzw. tonalitisch sind, wird zwar durch die Lage der darstellenden Punkte in Abb. 3, 4 und 5 nahegelegt, aber entscheidend ist die weitere Feststellung, dass jene Schmelzen niemals reinen Albit sondern einen Plagioklas enthalten. Es sind also Schmelzen kalkalkalischen Charakters, in denen das Verhältnis der Plagioklaskomponenten derart ist, dass sich die Zusammensetzungen An 7 bis An 20 für die granodioritischen und An 15 bis An 30 für die tonalitischen Schmelzen ergeben (siehe Tabelle 4). Der relativ niedrige An-Gehalt einiger Schmelzen würde höher sein, wenn ihre Grauwacken–Ausgangsgesteine etwas Ca-reicher, z.B. calcithaltiger gewesen wären. Es ist ferner zu bemerken, dass bei allen granodioritischen und tonalitischen Schmelzen die Menge des Kalifeldspats stets kleiner als die Menge des Plagioklases ist, und dass jene Menge bei den tonalitischen Schmelzen akzessorisch wird, d.h. meistens weniger als 10% beträgt (siehe Tabelle 5).

Eine tonalitische Zusammensetzung der Schmelzen wird meistens bei der Anatexis von Grauwacken erreicht, auf die beiden Ausnahmen ist auf S. 54 bereits hingewiesen worden. Man stellt jedoch fest, dass die Schmelzen bei 750° bzw. 780°C relativ quarzreich geworden sind; d.h. ihre darstellenden Punkte haben sich von der in den Abb. 3, 4 und 5 eingezeichneten kotektischen Linie um 5 bis 10% in Richtung auf die Q-Ecke entfernt. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass bereits bei 750°C aller Plagioklas (relativ An-arm) in Schmelze gegangen ist, so dass mit weiterer Temperatursteigerung nur noch Quarz und Mafite zusätzlich von der Schmelze aufgenommen werden können. Zum anderen liegen aber in den Schmelzen bei 730°C und 750°C der Grauwacke Strassberg 7b und in der Schmelze bei 750°C der Grauwacke IV/16 Beispiele dafür vor, dass trotz vorhandener Plagioklase recht

quarzreiche Schmelzen entstehen können (Abb. 3 und Abb 5). Diese sind also kotektische Schmelzen zwischen Quarz, Kalifeldspat, Plagioklas und Mafiten, aber trotzdem liegen sie von der kotektischen Linie des Systems Q–Or–Ab–H_2O recht weit rechtweit entfernt, was für alle anderen komplexen kotektischen Schmelzen nicht der Fall ist.

Da nun in den genannten Beispielen der Anteil der modalen Kalifeldspatkomponente (siehe Tabelle 5) in den Schmelzen weniger als 10% und damit geringer ist als in allen anderen kotektischen Schmelzen (welche sich mit Plagioklas und Quarz in Gleichgewicht befinden) muss man annehmen, dass in diesem Or-armen

Tabelle 6. Menge der durch Anatexis bei 780°C nicht aufgeschmolzenen Kristallarten und Menge der anatektischen Schmelzen ohne Berücksichtigung des in ihr gelösten H_2O

Ausgangsgestein	Quarz	Plagioklas	Alkalifeldspat	Cordierit	Biotit	Erz	Sillimanit–Mullit	Schmelzmenge
	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)	(Gew-%)
Gr. St. IV/25	3	—	—	18	4	4	5	73
Bicken	—	—	—	—	—	2	—	96
OK I/33	8	—	—	12	—	4	—	82
Gr. St. IV/29	23	—	—	6	—	3	2	68
Schmittloth.	8	—	—	8	—	4	—	83
Strassbg. 7b	6	—	—	2	3	3	—	86
Gr. St. IV/16	30	—	—	7	—	2	—	63
Strassbg. 1d	8	10	—	5	5	4	—	67

Bereich die kotektische Linie von der des Systems Q–Or–Ab–H_2O in ein quarzreicheres Gebiet abbiegt. Dieser Zusammenhang würde noch deutlicher graphisch zum Ausdruck kommen, wenn in den Abb. 3, 4 und 5 das modale und nicht das normative Q : Or : Ab-Verhältnis dargestellt würde; denn letzteres hat infolge der jeweils in der Schmelze gelösten Biotitmenge einen grösseren Or-Wert. Die modale Darstellung wurde jedoch nicht gewählt, weil die anatektischen Schmelzen mit magmatischen Gesteinen verglichen werden sollen, von denen leider nur chemische Analysen in genügender Anzahl vorhanden sind.

Betrachtet man nun die *Schmelzmengen*, die sich bei der Anatexis von metamorphisierten Grauwacken in dem untersuchten Temperaturbereich bilden, so zeigt sich, dass je nach Ausgangszusammensetzung bis zu 96% des hochgradigen Metamorphits aufgeschmolzen werden können. Bei der höchsten Versuchstemperatur von 780°C und sogar schon bei 750°C hat sich bei den Versuchen mit der Grauwacke von Bicken bis auf einen Erzgehalt von etwa 3% alles in der Schmelze gelöst. Bei den anderen Versuchen sind bei 780°C ausser dem immer vorhandenen und kristallin bleibendem Erz noch Quarz und Cordierit und bisweilen auch noch Biotit, Sillimanit und Plagioklas kristallin geblieben; siehe Tab. 6. Zwei der Grauwacken waren so quarzreich, dass im anatektischen System bei 780°C und 2000 atm H_2O-Druck noch 30 bzw. 23% Quarz kristallin geblieben sind. Infolgedessen ist die maximale Schmelzmenge (bei 780°C) bei der Anatexis dieser beiden Gesteine kleiner; sie beträgt nur 63 bzw. 68%. Bei einer anderen Grauwacke waren u.a. noch 10% eines An-reichen Plagioklases (An 76) und 8% Quarz nicht aufgeschmolzen, so dass

auch hier die Schmelzmenge mit 67% noch relativ klein war. In den anderen Fällen sind bei jener Temperatur 73, 82, 83 bzw. 86% des Gesteins flüssig geworden. Einige Testversuche bei 800°C zeigten, dass keine zusätzlichen Mengen in Schmelze gegangen sind, so dass es einer erheblichen Temperatursteigerung um wahrscheinlich mehrere 100°C bedarf, um grössere Mengen und schliesslich das gesamte Restkristallin in der Schmelze zu lösen.

Zusammenfassung und Schluss

Aus vorstehender Untersuchung ergibt sich, dass hochgradig metamorphisierte Grauwacken, bereits wenn die Temperatur von 685°C bis 725°C (unter 2000 atm H_2O-Druck) erreicht ist, in das Stadium der Anatexis eintreten, welches mit der Bildung von Alkalifeldspat–Quarz Schmelzen beginnt und bei geringer Temperaturerhöhung granitische, granodioritische und meistens tonalitische Schmelzen liefert. Jene Temperaturen müssen, wie wir aus Mineralreaktionen wissen, auch bei der natürlichen Metamorphose erreicht worden sein, so dass nicht einzusehen ist, weshalb in der petrogenetischen Literatur die Bildung von Schmelzen in hochgradig metamorphen Gebieten so oft verneint oder nur mit grosser Skepsis in Erwägung gezogen wird. Eine anatektische Schmelze muss auftreten, wenn die Temperatur sich 650°C bis 700°C nähert. Mit weiterer Temperatursteigerung vermehrt sich schnell der Schmelzanteil an dem anatektischen Komplex, um noch unterhalb 800°C einen bei noch weiterer Temperaturerhöhung kaum veränderten Maximalwert zu erreichen. Mehr als 2/3 des Metamorphits werden flüssig, und oft sind es über 80 bis 90%. Eine weitreichende Abtrennung dieser Schmelzen liefert palingene, homogene Magmen, aus denen in den hier untersuchten Fällen meistens Tonalite, bisweilen Granodiorite kristallisieren. Wenn die Schmelzphase in einem anatektischen Komplex im wesentlichen am Ort ihrer Entstehung bleibt und sich jeweils in Zentimeter-, Dezimeter- oder Meterbereichen konzentriert, dann werden sich Migmatite mit ihren mannigfachen, z.Tl. durch gerichteten Druck beeinflussten Strukturen ausbilden.

Anerkennungen—Zum Schluss möchten wir unseren Dank sagen Herrn Prof. Dr. Carl W. Correns, Göttingen, und Herrn Prof. Dr. H. Schumann, Dresden, für die Überlassung von Grauwacken und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für wertvolle apparative und personelle Unterstützung.

Literatur

Clarke F. W. (1924) *The Data of Geochemistry* (5th Ed.). U.S. Geol. Survey, Bull. 770.

Eskola P. (1939) in Barth–Correns–Eskola, *Die Entstehung der Gesteine.* Julius Springer, Berlin.

Helmbold R. (1953) Beitrag zur Petrographie der Tanner Grauwacke. *Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **3,** 243–288.

Huckenholz H. G. (1959) Sedimentpetrographische Untersuchungen an Gesteinen der Tanner Grauwacke. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6,** 261–298.

Mattiat B. (1960) Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **7,** 242–280.

Nockolds S. R. (1954) Average chemical compositions of some igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **66,** 1007–1032.

Pettijohn F. J. (1957) *Sedimentary Rocks.* Harper, New York.

Smith J. R. (1958) Optical properties of heated plagioclases. *Amer. Min.* **43,** 1179–1194.

Tuttle O. F. and Bowen N. L. (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–SiO_2–H_2O. *Geol. Soc. Amer. Mem.* **74**.

Winkler H. G. F. (1957) Experimentelle Gesteinsmetamorphose—I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **13,** 42–69.

Winkler H. G. F. (1960) La genèse du granite et des migmatites par anatexie expérimentale. *Rev. de Géogr. Phys. et de Géol. Dynamique.* **3,** 67–76.

Winkler H. G. F. und von Platen H. (1958) Experimentelle Gesteinsmetamorphose—II. Bildung von anatektischen granitischen Schmelzen bei der Metamorphose von NaCl-führenden kalkfreien Tonen. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **15,** 91–111.

Winkler H. G. F. und von Platen H. (1960) Experimentelle Gesteinsmetamorphose—III. Anatektische Ultrametamorphose kalkhaltiger Tone. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **18,** 294–316.

Yoder H. S., Stewart D. B. and Smith J. R. (1957) in *Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory* (1956–1957) p. 206.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 70 to 82. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Primordial argon and neon in carbonaceous chondrites and ureilites*

Heinz Stauffer
School of Science and Engineering, University of California, La Jolla

(*Received* 2 *September* 1960)

Abstract—The abundance and isotopic composition of argon and neon in five carbonaceous chondrites and in two ureilites have been measured. The results show that these meteorites contain large amounts of trapped primordial gases. Heating experiments with only partial extraction of the rare gases have been carried out, showing that at 950°K the radiogenic argon diffuses out more readily than the primordial argon, and cosmogenic neon at about the same rate as primordial neon. From that it is concluded that the primordial gases are enclosed within the matrix of the crystal lattice.

Argon–potassium ages and Ne^{21} exposure ages have been calculated. Both are affected by diffusive losses. Only Felix has an A/K age of 4·5 AE (billion years).

A large loss of primordial argon and neon as compared to the silicon is observed. The loss of primordial argon is constant within a factor 10 for all samples, and about ten to a hundred times smaller than the loss observed for the earth. The ratios of primordial Ne^{20} to primordial A^{36} have values between 0·005 and 22, indicating large fractionation between argon and neon as compared to the corresponding cosmic ratio. Fractionation by diffusive losses is discussed. Some deviations of the isotopic ratios of primordial argon and neon from the atmospheric ratios are observed.

I. Introduction

The first measurements of trapped primordial rare gases in meteorites were reported by Gerling and Levskii (1956). They found exceptionally large amounts of argon, neon and helium in the howardite Pesyanoe. Recently, Reynolds (1960) found primordial rare gases in the carbonaceous chondrite Murray and to a much smaller extent in the chondrite Richardton. Zähringer and Gentner (1960) published similar results on two chondrites.

Results of argon and neon measurements on six further stone meteorites, containing large amounts of primordial gases, are reported in this paper. It seems that the occurrence of primordial gases is a rather frequent phenomenon and might give us new information on the history of meteorites.

Five carbonaceous chondrites and two ureilites (diamond-bearing achondrites) have been chosen for this investigation. Complete analyses of the carbonaceous chondrites are given by Wiik (1956). An analysis of the ureilite Goalpara has been published by Tschermak (1870).

II. Experimental Procedures

The experimental techniques were essentially the same as those described by Eberhardt (1960b). An all-Pyrex high-vacuum system was used for the extraction of the rare gases. Crushed samples of from 1 to 2 g were heated at 1200°C for 6 hr, using Borax as flux. Hot titanium foil reduced the amount of expelled gases to less than 1 per cent of the original volume. The final cleaning was carried out with a liquid nitrogen trap, hot titanium foil, and a charcoal trap at room temperature. The remaining gases, which were essentially rare gases only, were transferred to a sample tube by means of a Toepler pump.

* Work performed under United States Atomic Energy Commission Contract AT(11-1)-34.

Hot steam was passed through the cooling jacket of the extraction vessel during 6–8 hr prior to the extraction, in order to release atmospheric argon adsorbed on the meteorite sample and on the walls of the extraction vessel.

The isotopic analyses were carried out with a trochoidal-type mass spectrometer described by Eberhardt (1960a). In each run the argon was measured first. Afterwards it was adsorbed on charcoal at liquid nitrogen temperature and the neon was measured. The spectrometer background was negligible for the argon peaks as well as for the neon peaks. After a few measurements, the mass spectrometer had to be baked out overnight at 240°C, in order to release argon adsorbed on the walls of the spectrometer.

After each run, standards of atmospheric argon and neon were measured for the determination of the sensitivity and the mass discrimination of the spectrometer. No mass discrimination was observed for the argon isotopes.

The amounts of argon and neon were determined by comparing ion beam intensities in the spectrometer. This procedure was necessary because of the very small amounts of available meteorite material and was only chosen after all possible sources of errors were checked. Tests were made on the proportionality of the peak heights with the amount of sample introduced, using argon and neon standards with different amounts and different isotopic compositions. Ion beam intensities and isotopic ratios were found to be constant over several hours. The sensitivity of the spectrometer was measured frequently over a few months, and during this time, argon and neon in eight different meteorite samples were measured, using the isotopic dilution technique. In each case the results of the isotopic dilution experiments checked within 5 per cent with the results obtained by comparison of ion beam intensities for both argon and neon. This shows that the extraction procedure has a yield of about 100 per cent. The results of these measurements will be published elsewhere.

Since the yield of the extraction procedure can be assumed to be 100 per cent, and the errors of the standards are about the same as the errors of the spikes used for the isotopic dilution, the only additional uncertainty arises from "short-time" changes of the spectrometer sensitivity and deviations from the "pressure–peak-height" proportionality. Neither of these has been found to exist within the range of pressures used for the analysis. Therefore the accuracy of this method is probably not much less than the accuracy of the isotopic dilution technique, and the errors in the absolute abundances of argon and neon given in Table 1 are not higher than 5 per cent.

With each sample a re-run was carried out, using exactly the same procedure as for the extraction run. The results of the re-runs were used as a check on the completeness of the extraction, and they agreed with independent blank runs in amount and isotopic composition for both argon and neon. Therefore they were used for the correction of the atmospheric contamination during the extraction.

III. Results

The results of the argon and neon measurements are listed in Table 1 together with the results published by Reynolds (1960) on Murray. All values are corrected for blanks. The errors of the isotopic ratios are smaller than 2 per cent except for

the ratios A^{40}/A^{36}, where the comparatively high blank corrections gave errors of about 5 per cent. The absolute amounts of argon and neon are accurate to 5 per cent.

The striking results are the unusually high abundances of the isotopes A^{36} and A^{38}. The ratios A^{36}/A^{38} are all very close to that of atmospheric argon. However, the low values for the ratios A^{40}/A^{36} show that only a small fraction of the isotopes A^{36} and A^{38} could be due to atmospheric contamination, and therefore their extra-terrestrial origin is proved. No nuclear processes are known to produce them in meteorites in such quantities and in such a ratio. It is concluded that they are mostly primordial.

Table 1. Results of A and Ne measurements
(Absolute amounts given in 10^{-8} cm^3 s.t.p./g)

Meteorite	$\frac{A^{40}}{A^{36}}$	$\frac{A^{36}}{A^{38}}$	A^{40}	A^{38}	A^{36}	$\frac{Ne^{20}}{Ne^{22}}$	$\frac{Ne^{21}}{Ne^{22}}$	Ne^{21}
Ureilites:								
Novo Urei	1·09	5·33	260	44·7	238	1·33	0·87	2·25
Goalpara	$\leqslant$11·1	5·14	$\leqslant$440	7·7	39·6	0·956	0·88	8·55
Carbonaceous chondrites:								
Felix	19·5	5·15	3280	32·6	168	1·22	0·89	13·9
Lancé	11·8	5·33	2050	32·6	174	2·53	0·74	1·34
Mokoia	43·0	5·20	1490	6·7	34·6	11·9	0·124	3·25
Ivuna	6·64	5·35	640	18·0	96·5	8·5	0·16	0·4
Murray	3·65	5·35	500	25·6	137	9·12	0·167	1·00
Murray*	$<$8·54	5·39	$<$653	14·2	76·5	7·19	0·245	2·22
Blanks			90	0·06	0·3			0

* Results published by REYNOLDS (1960).
Notes: (1) All results corrected for blanks.
(2) Errors in A^{40}/A^{36} ratios smaller than 5 per cent.
(3) Errors in all other isotopic ratios smaller than 2 per cent.
(4) Errors in absolute amounts smaller than 5 per cent.

The isotopic composition of cosmogenic neon in stone meteorites has been found to be about $Ne^{20}/Ne^{21}/Ne^{22} = 0{\cdot}9/0{\cdot}93/1{\cdot}0$ with small variations between different samples (EBERHARDT, 1960b). The results in Table 1 show, in each case, an excess of Ne^{20} and Ne^{22}. The amounts of the excess neon are much smaller than the amounts of primordial argon, except for the sample Mokoia. For Goalpara and Novo Urei, only an upper limit could be established. An addition of atmospheric neon to the cosmic-ray produced component could explain the measured isotopic ratios. However, the ratio of adsorbed Ne^{20} to adsorbed A^{40} should be smaller or equal to the ratio Ne^{20}/A^{40} in air, because generally argon is better adsorbed than neon. Assuming that all the measured A^{40} is of atmospheric origin, we can calculate the maximum possible atmospheric Ne^{20}. This calculation shows that only for the first four samples in Table 1 could a large part or all of the excess Ne^{20} be of atmospheric origin. For the other samples, the primordial origin of the excess neon is readily proved. Since the largest fraction of the measured A^{40} is certainly radiogenic (see heating experiments), it is very probable that the excess neon in the first four samples is also of primordial origin.

The results obtained for the sample Murray differ from the results obtained by Reynolds (1960). The present analysis shows twice as much A^{36}, half as much Ne^{21}, and about the same content of Ne^{20} as Reynolds' analysis. These differences are too large to be explained by experimental errors. Smaller differences between different samples of the same meteorite have been found for Goalpara and Pesyanoe also (Table 2). The sample Pesyanoe I is an aliquot from the sample used by Gerling and Levskii (1956), whose results on A^{40} and A^{36} agree within the limits of errors with our analysis. However, they found a ratio A^{36}/A^{38} of 4·67.

Table 2. Variation in adsorbed A-content
(Absolute amounts given in 10^{-8} cm^3 s.t.p./g)

Sample		$\frac{A^{40}}{A^{36}}$	A^{40}	A^{36}	$\frac{A^{36}}{A^{38}}$
Pesyanoe I	Sample obtained from Russia	28·7	4590	160	5·17
Pesyanoe II	Sample obtained from Smithsonian collection	25·1	3880	155	5·25
Goalpara	Two different aliquots of the same sample	11·1	440	39·6	5·14
		16·5	651	39·5	5·05

As will be shown in the following section, the differences in the A^{40} content of the Goalpara samples and the Pesyanoe samples are due to adsorbed atmospheric argon. However, this cannot account for the differences in the A^{36} content of the Murray samples.

IV. Heating Experiments

Since the location and the binding forces of the radiogenic, cosmogenic and primordial components may be different, one expects different results for experiments with only partial extraction of the rare gases, depending on the time–temperature conditions of the experiments. An extensive study of this kind, in principle, would give us not only values and temperature dependencies of the diffusion coefficients of the different isotopes and their components, but, together with argon–potassium and exposure ages, also more information about the thermal history of the meteorites after their formation and the abundance ratios of the primordial rare gases at the time of trapping. A few preliminary heating experiments have been carried out and are discussed in this section.

That such heating experiments indeed give important results has already been shown by Geiss and Hess (1958), who found that in chondrites the radiogenic argon diffuses out much more easily than the cosmogenic argon, showing that the low values for the A^{38} exposure ages could not be due to diffusive loss of argon (Geiss, 1957).

For the experiments on Lancé, three aliquots of the same sample were used. The sample Lancé I, about 1 g, was put into a small Pyrex tube and sealed to the extraction line. After pumping overnight, the sample was heated for 2 hr at 105°C with a wire-wound resistance heater.

The expelled gases were cleaned and treated as described above. After that, it was again pumped overnight. The sample was then heated to 315°C for 2 hr, and the gases were taken out again. Finally, the sample was removed from the Pyrex tube and put into a nickel crucible together with preheated borax, and a normal extraction run was carried out.

The samples Lancé II and Goalpara were treated in the following way: about 1 g of crushed meteorite was put on top of the solid preheated borax in a nickel crucible. The extraction was carried out in the same way as for a normal run, except that it was only heated for 1 hr at about 950°K (slightly below the melting point of the borax). After the expelled gases were taken out, and the pressure again dropped below 10^{-7} mm Hg, a normal run with complete extraction was carried out.

With the sample Lancé III, a normal extraction run was carried out, except that the sample was not predegassed at hot steam temperature.

The results of the heating experiments are shown in Table 3, and although they are rather complex, they are very instructive and require an extensive discussion.

Table 3. Heating experiments
(Absolute amounts given in 10^{-8} cm^3 s.t.p./g)

Sample	Experiment	$\frac{A^{40}}{A^{36}}$	A^{40}	A^{36}	$\frac{Ne^{20}}{Ne^{21}}$	Ne^{20}	Ne^{21}
Lancé I	2 hr at 105°C	270	320	1·2			
	2 hr at 315°C	140	150	1·1			
	Completely reacted	11·7	2010	171·8	3·42	4·58	1·34
	Total	14·1	2480	174			
Lancé II predegassed	1 hr at ~1000°K	33·3	850	25·5	$\leqslant$3·9	$\leqslant$1·25	0·32
	Completely reacted	8·15	1210	148·5	3·46	3·29	0·95
	Total	11·84	2060	174	3·58	4·54	1·27
Lancé III	Sample completely reacted, not predegassed	13·65	2410	176·5	6·03	7·60	1·26
Goalpara predegassed	1 hr at ~1000°K	281	450	1·6			0·92
	Completely reacted	6·33	126	19·9	1·01	7·63	7·55
	Total	26·8	576	21·5			8·47

The experiments Lancé I and Lancé III show the effect of predegassing the samples at hot steam temperature. The A^{40}/A^{36} ratio of 270 for the 105°C fraction shows that at this temperature, argon of atmospheric composition (therefore adsorbed argon) is released. At 315°C, part of the primordial argon is already coming out, as indicated by the lower A^{40}/A^{36} ratio of 140. The final complete reaction gives the same results as a normal run with hot steam heating prior to the extraction. They are the same as the total results of Lancé II. The total of Lancé I corresponds to the results of Lancé III for argon. We can see that the "hot steam technique" releases the adsorbed atmospheric argon in the meteorite

Lancé, and we may expect that to be true for other carbonaceous chondrites. It is concluded, therefore, that for the carbonaceous chondrites a large fraction or all of the A^{40} shown in Table 1 is of radiogenic origin. This is probably not true for the ureilite Goalpara.

The Goalpara experiment shows that about 80 per cent of the incorporated A^{40} comes out in the 950°K fraction. The A^{40}/A^{36} ratio is almost atmospheric. The assumption that all the measured A^{40} is radiogenic would lead to an improbably high argon diffusion coefficient. The extremely low value for the potassium content of 0·006 per cent given by EDWARDS (1955) gives an upper limit for the radiogenic argon content of only 500×10^{-8} cm³ s.t.p./g. Therefore, we conclude that a large fraction of the A^{40} in Goalpara is of atmospheric origin. This explains the differences in the A^{40}/A^{36} ratios and the A^{40} abundances listed in Table 2.

The experiment Lancé II shows essentially that at 950°K the radiogenic argon diffuses out more readily than primordial argon, and the cosmogenic neon at about the same rate as the primordial neon.

It was pointed out in the previous section that the difference of a factor of 2 between REYNOLDS' result on the A^{36} abundance in Murray and our analysis cannot be explained by experimental errors. As can be seen from Table 1, the A^{40} contents agree. Knowing that radiogenic argon diffuses out more easily than the primordial, we can conclude that neither differences in the history of the two samples after the fall nor differences in the experimental procedure can account for the observed discrepancy between the A^{36} contents. Therefore it seems that inhomogeneities in the content of primordial argon occurs.

Similarly, we would expect inhomogeneities in the content of primordial neon. In fact, if the much lower Ne^{21} content in our sample of Murray is due to a diffusive loss (and not to shielding effects), we have to assume a corresponding loss of primordial neon, and the ratio of primordial Ne^{20} to primordial A^{36}, before the loss, could have been about the same as in REYNOLDS' sample (Table 5), also indicating an inhomogeneity in the content of primordial neon.*

Another discrepancy has been observed. The sample Lancé III contains much more Ne^{20} than the sample Lancé II. Errors in the blank corrections cannot account for this. Since the only difference in experimental procedure between Lancé III and the total of Lancé II was hot steam heating for Lancé II, one might conclude that the difference of $3{\cdot}4 \times 10^{-8}$ cm³ s.t.p./g in the Ne^{20} contents is due to adsorbed atmospheric neon. However, as it has been mentioned before, the ratio of adsorbed Ne^{20} to adsorbed A^{36} should be smaller or equal to the ratio Ne^{20}/A^{36} in air. From the experiments Lancé I we get an upper limit for the atmospheric A^{36} of 2×10^{-8} cm³ s.t.p./g. Dividing the above difference in Ne^{20} contents by this limit, we get a value of 1·7 for the ratio (Ne^{20}/A^{36}) adsorbed, which is inconsistent with the atmospheric ratio Ne^{20}/A^{36} of 0·52. A possible explanation would be that the "hot steam technique" releases considerable amounts of primordial neon. An alternative explanation would be given by the presence of inhomogeneities in the content of primordial neon.

* For checking if this loss could be caused by the "hot steam technique", we have made a heating experiment with Murray. In 12 hr at 100°C less than 8 per cent of the total Ne^{21} content is lost. Hence the "hot steam technique" cannot account for a 50 per cent loss of Ne^{21}.

From the fraction of gases expelled in the 950°K experiments, diffusion coefficients have been calculated, using the same mathematical model as GOLES *et al.* (1960).

The assumptions for this model are:

(1) The rate of loss of rare gases is controlled by volume diffusion within spherical grains with radius a. Diffusion along grain boundaries is negligible.

(2) The rare gases are homogeneously distributed within the grains. For a spherical grain with radius a, the fraction F of the total content of a homogeneously distributed gas, expelled during a time t, at a constant temperature T is given by the formula:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp\left(-\frac{D}{a^2} n^2 \pi^2 t\right) \tag{1}$$

where D is the diffusion coefficient at the temperature T. If we apply this formula to our heating experiments, we get values for the apparent diffusion coefficients, D/a^2, of the rare gases in the meteorite sample, which depend on the distribution of grain sizes.

Table 4. Diffusion coefficients calculated from heating experiments

Sample	Conditions	A^{40}		A^{36}		Ne^{21}	
		F	$\frac{D}{a^2}$ (sec^{-1})	F	$\frac{D}{a^2}$ (sec^{-1})	F	$\frac{D}{a^2}$ (sec^{-1})
Lancé	1 hr 950°K	41·3	$5{\cdot}3 \times 10^{-6}$	14·7	$5{\cdot}6 \times 10^{-7}$	25·2	$1{\cdot}8 \times 10^{-6}$
Goalpara	1 hr 950°K	<78	$<3 \times 10^{-5}$	7·4	$1{\cdot}4 \times 10^{-7}$	11	$3{\cdot}1 \times 10^{-7}$
Chondrites*	1 hr 973°K	14	$5{\cdot}15 \times 10^{-7}$				

F = fraction expelled, as percentage of total content.
* Value calculated from heating experiments by GEISS and HESS (1958).

The apparent values for D/a^2 are listed in Table 4. The origin of the three isotopes is different, namely radiogenic for A^{40}, cosmogenic for Ne^{21}, and primordial for A^{36}. The value for the radiogenic A^{40} in chondrites has been calculated from the heating experiments by GEISS and HESS (1958). Although all values have large experimental errors, they certainly are of the right order of magnitude.

The diffusion coefficient of radiogenic A^{40} is about ten times higher in Lancé than that of primordial A^{36}. We conclude that the primordial argon is more strongly bound than the radiogenic argon, and that it is enclosed within the matrix of the crystal lattice. The same is true for the primordial neon, since its diffusion coefficient is smaller than that of radiogenic argon.*

An alternative explanation would be that the observed differences in the apparent D/a^2 values are only due to differences in the grain sizes, the radiogenic A^{40} and hence the potassium being located in smaller grains. Differences in grain sizes could account also for the difference between the D/a^2 values of radiogenic A^{40} in Lancé and in chondrites. However, this would not change the conclusion that the primordial argon is enclosed within the matrix of the crystal lattice, since if this were not so, we would expect the loss of primordial argon to be much faster and comparable to the rate of loss of absorbed atmospheric argon.

* No accurate value for the diffusion coefficient of primordial neon can be given. However, the results of the experiment Lancé II show that the rates of loss of primordial and cosmogenic neon are about the same.

Although the heating experiments have only been carried out with the sample Lancé, we may expect the conclusions to be valid for the other carbonaceous chondrites. It is very improbable that in one sample the primordial gases are built into the lattice, while in the other samples they are only loosely bound (i.e. by adsorption on inner surfaces). Nevertheless, final proof requires that heating experiments be done on other samples.

V. Argon–Potassium and Exposure Ages

The only potassium analyses on carbonaceous chondrites are those made by Edwards (1955), using the distillation process described by Edwards and Urey (1955). Geiss and Hess (1958) have remeasured a few of Edwards' analyses using the isotopic dilution technique, and although Edwards' results are consistently higher, they are accurate enough for the present discussion.

It has been shown by the heating experiments that most of the atmospheric argon is released by the "hot steam technique". Using the A^{40} values given in Table 1, the following argon–potassium ages have been calculated:

Felix	0·042 per cent K	4·5 AE*
Mokoia	0·038 per cent K	3·4 AE
Murray	0·038 per cent K	1·9 AE
Ivuna	0·075 per cent K	1·4 AE
Lancé	$>$0·038 per cent K	$<$3·9 AE

No potassium analysis is given by Edwards (1955) for Lancé. This sample belongs to Wiik's (1956) third group together with Felix and Mokoia. Assuming that the potassium content of Lancé is not much lower than that of all other carbonaceous chondrites, we can use the lowest measured potassium content as a lower limit for Lancé and the age thus calculated is an upper limit.

No potassium content is known for Novo Urei, and the value for Goalpara, given by Edwards (1955), is uncertain as is the radiogenic argon content, shown by the heating experiments.

A value of 4·3 AE has been reported for the argon–potassium age of the carbonaceous chondrite Mighei by Gerling and Rik (1955).

Since the apparent D/a^2 values for radiogenic argon are higher in carbonaceous chondrites than in chondrites, larger losses of radiogenic argon are expected. Therefore, we conclude that the true age of the carbonaceous chondrites is 4·5 AE as indicated by the sample Felix, while the much lower A/K ages of the other samples are due to losses of radiogenic argon.

From the contents of cosmogenic Ne^{21} given in Table 1, cosmic-ray exposure ages can be calculated, providing that the Ne^{21} production rates are known. Eberhardt (1960b) gives an average production rate for Ne^{21} in chondrites of $2{\cdot}5 \times 10^{-15}$ cm^3 s.t.p./g per year. Comparing Wiik's (1956) analyses on carbonaceous chondrites, the average composition of chondrites (Urey and Craig, 1953) and the composition of Goalpara published by Tschermak (1870), we see that there are no large differences in the abundances of the elements magnesium, aluminium and

* 1 AE = 10^9 years.

silicon. Therefore, no large differences in Ne^{21} production rates can result from variations in chemical composition. Assuming the same Ne^{21} production rate for our samples as for chondrites, the exposure ages range from 1·6 million years for Ivuna to 56 million years for Felix.

Two possible explanations of the young exposure ages of stone meteorites have been proposed: Whipple and Fireman (1959) assume space erosion,* Eberhardt and Hess (1960) a short collison lifetime. Urey (1959) has pointed out that the space erosion explanation requires that all stone meteorites were originally some 15 m in diameter and that it is difficult to understand why only small stone meteorites, less than 1 m in diameter, collided with the earth. The hypothesis of a short collision lifetime is therefore favoured. It would also explain the exposure ages of the carbonaceous chondrites being younger than those of the chondrites, due to their greater friability. However, it has been shown that Ne^{21} has about the same apparent diffusion coefficient at 950°K as radiogenic argon and therefore, diffusive losses of Ne^{21} have to be taken into account. In fact, the measured Ne^{21} abundances in carbonaceous chondrites increase with increasing argon–potassium age, the sample Felix having the highest Ne^{21} content.

There is a marked regularity between the water content of carbonaceous chondrites reported by Wiik (1956) and their argon–potassium ages: the latter decrease with increasing water content.† By measuring the H/D ratios, Boato (1954) has shown that the total water can be divided into a terrestrial and an extra-terrestrial fraction. The same regularity exists for each fraction separately. No values for the rate of loss of water at different temperatures are available. However, it seems that water is more strongly bound than argon. The possibility cannot be excluded that a strongly hydrated lattice loses gases more readily than a water-free lattice. According to Wiik (1956), chondrites have a very small water content, comparable to that of Felix, and correspondingly, they retain their radiogenic argon much better than the carbonaceous chondrites with high water contents.

VI. The Fractionation between Primordial Argon and Neon

In Table 5. the abundances of primordial A^{36}, primordial Ne^{20} and their ratios have been listed. The argon values have been calculated using a value of 8 for the cosmogenic ratio Ne^{21}/A^{38} and a value of 0·6 for the A^{36}/A^{38} production ratio. The Ne^{20} values are calculated with an assumed cosmogenic ratio $Ne^{20}/Ne^{21}/Ne^{22}$ = 0·9/0·93/1·0. Zähringer and Gentner's (1960) results on the two chondrites Abee and Kapoeta have been included as well as the atmospheric Ne^{20}/A^{36} ratio and the cosmic ratio calculated from the Suess Urey (1956) abundance tables. The atomic ratios of primordial A^{36} to total silicon are calculated using Wiik's (1956) analyses for the carbonaceous chondrites and the analyses for Goalpara given by Tschermak (1870). For the two chondrites an average SiO_2 content of 38 per cent by weight has been assumed. The cosmic ratio A^{36}/Si is calculated from the Suess-Urey (1956) tables also, and the terrestrial value for this ratio is taken from Suess (1949).

* See also Fireman and DeFelice (1960).

† Boato (1954) found systematically smaller values for the water contents. Using his values, the same regularity can be observed.

Table 5. Primordial A and Ne
(Absolute amounts given in 10^{-8} cm^3 s.t.p./g)

Sample	1	2	3	4	5	6
	prim. A^{36}	prim. Ne^{20}	$\left(\frac{Ne^{20}}{A^{36}}\right)_{prim.}$	$\log\left(\frac{\text{prim. } A^{36}}{\text{silicon}}\right)$	$\left(\frac{A^{36}}{A^{38}}\right)_{prim.}$	$\left(\frac{Ne^{20}}{Ne^{22}}\right)_{prim.}$
Novo Urei	238	<1·3	<0·0055	−7·80	5·36	
Goalpara	39	<1·0	<0·026	−8·59	5·88	
Lancé	174	3·3	0·019	−7·85	5·36	
Felix	167	5·6	0·031	−7·88	5·40	
Ivuna	96	20·9	0·22	−7·94	5·37	9·8
Abee*	25	6·3	0·25	−8·75	5·50	
Murray	137	53·8	0·39	−7·89	5·37	10·6
Atmospheric			0·52	−9·7	5·35	10·2
Murray†	76	63·2	0·83	−8·15	5·47	9·2
Mokoia	34	309	9·1	−8·56	5·39	13·2
Pesyanoe	159	1886	11·9	−8·06	5·46	12·2
Kapoeta*	107	2400	22·4	−8·12	5·20	14·0
Cosmic			61·4	−0·9	7·87	23

* Calculated from the results published by Zaehringer and Gentner (1960).
† Calculated from the results published by Reynolds (1960).

Though all these values have rather large errors due to uncertainties in the corrections for the cosmogenic rare gases and in the knowledge on cosmic abundances, it can be seen that there has been a large loss of primordial rare gases compared to the silicon, and a fractionation between them must have occurred in the history of meteoritic material. Furthermore, the degree of such fractionation shows differences of several factors of 10 between different samples.

The atomic ratios (primordial A^{36}/silicon) and therefore the relative losses of primordial argon are constant within a factor of 10 for all samples, and within a factor of 5 for the carbonaceous chondrites. The logarithm of the average ratio is −8·05. Comparison with the corresponding terrestrial ratio shows that the earth has lost from ten to a hundred times more argon than the meteorites listed in Table 5. The losses of primordial neon relative to the silicon show differences of several factors of 10, as indicated by the ratios $(Ne^{20}/A^{36})_{prim.}$. The terrestrial value lies between the meteoritic values.

Since the diffusion coefficients of argon and neon are different, each diffusive process must necessarily give a fractionation between them. That diffusive processes have to be taken into account is shown by the large losses observed for radiogenic argon. The question arises, therefore, as to what extent can the measured abundances of primordial argon and neon give us information on the abundance and their ratio at the time of trapping.

The fractionation factor γ, defined by the equation

$$\left(\frac{Ne^{20}}{A^{36}}\right)_0 = \gamma \left(\frac{Ne^{20}}{A^{36}}\right)_t \qquad (2)$$

may be calculated for a spherical grain with original homogeneous distribution of argon and neon as a function of the diffusion process. For a process in which the sample is kept at a constant temperature T during a time t, the fractionation factor is given by the equation:

$$\gamma = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp\left(-\frac{D_A}{a^2} n^2 \pi^2 t\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp\left(-\frac{D_{Ne}}{a^2} n^2 \pi^2 t\right)} \tag{3}$$

where D_{Ne}/a^2 and D_A/a^2 are the diffusion coefficients for neon and argon, respectively at the temperature T, and a the radius of the grain. Equation (3) has been evaluated

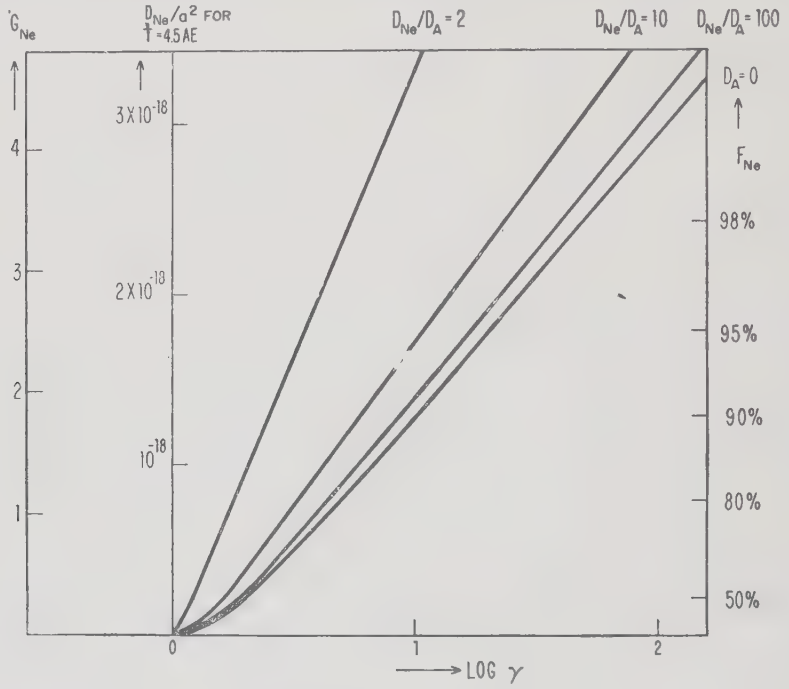

FIG 1

Fig. 1. The logarithm of the fractionation factor γ as a function of:

(1) The product $G_{Ne} = \frac{D_{Ne}}{a^2} \pi^2 t$.

(2) $\frac{D_{Ne}}{a^2}$ for $t = 4{\cdot}5$ AE.

(3) F_{Ne}.

D_{Ne} and D_A are the diffusion coefficients of primordial neon and primordial argon, respectively, and F_{Ne} is the fraction of primordial neon lost.

numerically by using the tables published by REICHENBERG (1953). In Fig. 1, the calculated fractionation factors are plotted as a function of the product

$$G_{Ne} = \frac{D_{Ne}}{a^2} \pi^2 t \tag{4}$$

for different values of the parameter D_{Ne}/D_A. From this graph it can be seen immediately that large fractionation occurs even for processes with small G_{Ne} if the ratio D_{Ne}/D_A is sufficiently large.

We may apply Equation (3) to the diffusive loss of primordial argon and neon in meteorites, making the assumptions mentioned in Section III. However, this requires a knowledge of the temperature dependencies of the apparent diffusion coefficients. It has been pointed out by Goles *et al.* (1960) that a plot of $1/T$ against log D/a^2 must give, theoretically, a straight line, the slope being a measure of the activation energy of the gas. At 950°K the diffusion coefficient for primordial argon is three times smaller than that for primordial neon. The activation energy of primordial neon is certainly smaller than that of primordial argon. Therefore, we expect much larger differences between the diffusion coefficients at lower temperatures.

We shall now discuss the effect of continuous losses of primordial gases, a process with a constant temperature over 4·5 AE. We may plot the values for γ directly as a function of D_{Ne}/a^2. In Fig. 1, we have included the corresponding scale for the D_{Ne}/a^2 values. Furthermore, a scale is added showing the fraction of neon lost, as a function of γ.

Goles *et al.* (1960) have published a graph relating the measured argon–potassium ages to the true ages with the assumption of a continuous loss of A^{40}. From this graph we get the following approximate values for D/a^2 of radiogenic argon, which are consistent with the low measured A/K ages: Mokoia $3{\cdot}5 \times 10^{-19}$; Ivuna $2{\cdot}4 \times 10^{-18}$; Murray 10^{-18}; Lancé 10^{-19} sec^{-1}.

If we assume the diffusion coefficient of primordial neon and radiogenic argon to be about the same, we may estimate the fractionation factors from Fig. 1 by assuming a value for the ratio D_{Ne}/D_A. For Ivuna, e.g., a fractionation factor of about 44 would result from a ratio D_{Ne}/D_A of 100 and for Mokoia we would get 2·5. The observed fractionation factors are 280 for Ivuna and 6·75 for Mokoia.

It is clear that the above estimations are very uncertain with respect to the diffusion coefficients of primordial argon and neon. However, it is shown that large fractionation by diffusive processes after the trapping could have occurred. To get a better estimate, the temperature dependencies of the diffusion coefficients have to be determined experimentally.

Since the losses of primordial argon, relative to silicon, are the same within a factor 10 for all samples, it seems that diffusive losses of primordial argon, after the trapping, are not important and that its measured abundances correspond to the originally trapped amounts. This hypothesis is favoured by the low value of $<10^{-9}$ sec^{-1} for D/a^2 of primordial argon in Lancé at 588°K, and by the much lower apparent diffusion coefficient of primordial argon at 950°K as compared to the radiogenic argon. Primordial neon, however, may have been affected by diffusive losses after the trapping, and its measured abundances are in general smaller than the originally trapped amounts.

Small isotopic effects are expected in all mass-dependent mechanisms of fractionation between rare gases. On the basis of gravitational loss, Suess (1949) has given an empirical formula for the fractionation of rare gases in the earth's atmosphere. From this formula, Geiss (1957) calculated the expected cosmic isotopic ratios A^{36}/A^{38} and Ne^{20}/Ne^{22}. They are listed in Table 5 together with the ratios for primordial argon and neon in the meteorites. Due to the uncertainty of the correction for the cosmogenic components, these ratios have large errors.

Within the limits of error, no deviations of the primordial A^{36}/A^{38} ratios from the atmospheric ratio could be established, except for the sample Goalpara. For the samples with small amounts of primordial neon, the uncertainty of the correction for cosmogenic neon gives values between 6 and 12 for the ratios $(Ne^{20}/Ne^{22})_{prim.}$ and

therefore they have not been listed. For the samples with a high content of primordial neon, the primordial Ne^{20}/Ne^{22} ratios are undoubtedly higher than for atmospheric neon. These are the samples with small fractionation between neon and argon, i.e. with a $(Ne^{20}/A^{36})_{prim.}$ ratio, which is close to the cosmic ratio.

Acknowledgements—I wish to thank Dr. H. C. UREY for many helpful and stimulating discussions, and Dr. E. P. HENDERSON of the U.S. National Museum and Dr. A. SCHIENER of the Naturhistorisches Museum, Vienna, for kindly providing us with meteorite samples.

REFERENCES

BOATO G. (1954) The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 209.

EBERHARDT P. (1960a) Ein Trochoidenmassenspektrometer fuer kleine Edelgasmengen. *Helv. Phys. Acta.* **33,** 588.

EBERHARDT P. and A. (1960b) Neon in some stone meteorites, *Z. Naturf.* In press.

EBERHARDT P. and HESS D. C. (1960) Helium in some stone meteorites. *Astrophys. J.* **131,** 38.

EDWARDS G. (1955) Sodium and potassium in meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 285.

EDWARDS G. and UREY H. C. (1955) Determination of alkali metals in meteorites by a distillation process. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 154.

FIREMAN E. L. and DEFELICE J. (1960) Argon-39 and tritium in meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **18,** 183.

GEISS J. (1957) Ueber die Geschichte der Meteorite aus Isotopenmessungen. *Chimia* **11,** 349.

GEISS J. and HESS D. C. (1958) Argon-potassium ages and the isotopic composition of argon from meteorites. *Astrophys. J.* **127,** 224.

GERLING E. K. and LEVSKII L. K. (1956) On the origin of inert gases in stony meteorites. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **110,** 750.

GERLING E. K. and RIK K. G. (1955) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **101,** 443.

GOLES G. R., FISH A. and ANDERS E. (1960) The record in the meteorites—I. The former environment of stone meteorites as deduced from K^{40}-A^{40} ages. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **19,**177–195.

REICHENBERG D. (1953) Properties of ion exchange resins in relation to their structure—III. Kinetics of exchange. *J. Amer. Chem. Soc.* **75,** 589.

REYNOLDS J. H. (1960) Isotopic composition of primordial xenon. *Phys. Rev. Letters* **4,** 351.

SUESS H. E. (1949) Die Haeufigkeit der Edelgase auf der Erde und im Kosmos. *J. Geol.* **57,** 600.

SUESS H. E. and UREY H. C. (1956) Abundances of the Elements. *Rev. Mod. Phys.* **28,** 53.

TSCHERMAK G. V. (1870) *Sitzber Akad. Wissen. Wien, Math.-Naturw. Kl.* **62** (Abt. 2) 855.

UREY H. C. (1959) Primary and secondary objects. *J. Geophys. Res.* **64,** 1721.

UREY H. C. and CRAIG H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 36.

WIIK H. B. (1956) The chemical composition of some stony meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **9,** 279.

WHIPPLE F. L. and FIREMAN E. L. (1959) Space erosion from the cosmic ray exposure ages of meteorites. *Nature, Lond.* **183,** 1315.

ZÄHRINGER J. and GENTNER W. (1960) Uredelgase in einigen Steinmeteoriten, *Z. Naturf.* **15a,** 600.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 83 to 105. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The record in the meteorites—IV

Origin of diamonds in iron meteorites*†

Michael E. Lipschutz and Edward Anders
Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies and Department of Chemistry,
University of Chicago, Chicago, Illinois

(*Received* 13 *September* 1960)

Abstract—A number of diamond-bearing Canyon Diablo specimens have been investigated in order to determine whether the diamonds were produced under high gravitational pressures in a meteorite parent body, or upon impact with the earth, as proposed by Urey and Nininger, respectively. Metallographic studies confirm Nininger's observation that the diamond-bearing fragments, and only these, were reheated strongly *after* the formation of the Widmanstätten pattern. The metal phase appears to have been reheated to ~950°C for 1–5 sec, followed by cooling in less than 2 min. The rapid cooling rate implies that the process took place after the meteorite fragments had attained their present, small size.

Thermodynamic calculations and structural studies indicate that cohenite (Fe_3C), rather than graphite is the likely precursor of diamonds in iron meteorites. This fact severely limits the possible range of conditions for diamond formation. The diamonds are always associated with troilite, which shows signs of having been heated to much higher temperatures than the metal, suggesting that the heating took place by a shock wave upon impact with the earth. The growth of diamonds must have occurred on cooling or pressure drop, but it is not yet clear whether high pressures (e.g. from the compression during impact shock, or localized stresses) were at all required, or whether the diamonds formed as a metastable product at moderate to low pressures.

Possible origins of diamonds in other meteorites are discussed. It is shown that in the presence of free iron, formation under high gravitational pressures could take place only under very extraordinary circumstances. Instead, it is considered much more likely that all meteoritic diamonds were produced by catastrophic events: either upon impact with the earth, or during the breakup of the meteorite parent bodies. This mode of origin obviates the need for postulating meteorite parent bodies of lunar or planetary size, with interior pressures of 3×10^4 atm or greater.

The laboratory formation of diamond is discussed in terms of metal carbide dissociation equilibria, and several features of the General Electric process are explained in this manner. Some comments are offered on Moissan's experiments.

I. Introduction

It has been known for over 60 years that diamonds occur in two iron meteorites: Magura and Canyon Diablo (Weinschenk, 1889; Foote, 1891). More recently, the authenticity of the Canyon Diablo diamonds has been demonstrated by Ksanda and Henderson (1939), using X-ray diffraction analysis. Diamonds have also been reported in the Carcote chondrite (Sandberger, 1889) and two achondrites: the ureilites Novo-Urei (Yerofeyev and Lachinov, 1888) and Goalpara (Urey *et al.*, 1957). Five iron meteorites, including Magura, but not Canyon Diablo, are reported to contain "cliftonite", believed to be graphite pseudomorphs after diamond.

Urey (1956, 1957a) has proposed that these diamonds were produced by the graphite–diamond transition which requires pressures of at least 16,000 atm at temperatures of 298°C and even greater pressures at higher temperatures (Berman and Simon, 1955). The gravitational pressure P at a distance r from the centre in a spherical body of radius a and constant density ρ is given by the relation:

$$P = \frac{2}{3} G\pi\rho^2(a^2 - r^2) \tag{1}$$

where G is the gravitational constant. For a density equal to that of the moon, such pressures will be attained at the centre of an object 1010 km in radius. If one

* This work was supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission.

† Presented before the Division of Physical Chemistry, 137th National Meeting, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, 5–14 April 1960.

requires that pressures in excess of 16,000 atm prevail in at least half of the body, the radius becomes 1670 km, compared to 1740 km for the moon. Urey therefore proposed that lunar-sized objects must have been of importance in at least one stage in the evolution of the meteorites, and has developed a cosmogony based upon this idea.

The assumption that at least some of the meteorite parent bodies were of lunar size makes it difficult to account for the complicated melting, cooling, and reheating histories evidenced by the meteorites: bodies of lunar size, if melted by whatever process, would not cool to the low temperatures (~720°K) required for the development of the Widmanstätten pattern during the entire age of the solar system (Allan and Jacobs, 1956; Urey, 1957b). These difficulties may be circumvented by a set of special assumptions (Urey, 1957a, 1958), but since new evidence has recently been presented suggesting that the parent bodies of the chondrites, and possibly other classes of meteorites as well, were no larger than 250 km in radius (Goles *et al.*, 1960), it seemed worthwhile to re-examine the question whether diamonds are indeed reliable indicators of high pressures.

It has usually been assumed that graphite is the source of meteoritic diamonds, and that the graphite–diamond equilibrium alone need be considered in explaining their origin. Actually, both forms of carbon can react with iron to give cementite Fe_3C (Roberts-Austen, 1890; Osmond, 1891), and since excess iron is always present in the diamondiferous iron meteorites, consideration of the graphite–diamond system alone is an over-simplification.

Moreover, the diamonds in Canyon Diablo are never found in the numerous large nodules of graphite, but are always reported to be associated with phases such as troilite (FeS), schreibersite (Fe_3P), or "carbonaceous matter" (Nininger, 1939; Ksanda and Henderson, 1939; Moissan, 1904a; Kunz and Huntington, 1893; Mallard, 1892; Foote, 1891). In our own observations, we found the diamonds to be invariably associated with troilite.* It is also significant that diamonds and cliftonite are found only in meteorites containing cohenite,† and that neither diamond nor cohenite is found in meteorites containing more than 7·5 per cent Ni, though graphite may be abundantly present (Henderson, 1959).

It has, therefore, been suggested (Fish *et al.*, 1960) that meteoritic diamonds may have formed by the decomposition of cohenite; either as a metastable product at low pressures, or as the stable product under localized stresses. In order to explore this possibility, it is necessary to study the thermodynamic relationships between cementite, graphite and diamond.

II. Thermodynamics of Diamond Formation from Cementite

Cementite can decompose according to the following equations:

$$Fe_3C(s) \rightarrow 3Fe(s) + C_g \qquad \Delta F^\circ_{298} = -3{\cdot}5 \text{ kcal/mole} \qquad (2)$$

$$Fe_3C(s) \rightarrow 3Fe(s) + C_d \qquad \Delta F^\circ_{298} = -2{\cdot}9 \text{ kcal/mole} \qquad (3)$$

* Although Nininger (1957, p. 140) reported diamonds directly embedded in metal or cohenite, we found upon examination of several of these specimens that some amount of troilite, however small, always adjoined the diamonds. The importance of this observation is discussed below.

† We shall distinguish between the pure synthetic compound, cementite (Fe_3C), and the meteoritic iron carbide, cohenite, which contains in addition variable amounts of nickel, cobalt, phosphide, and sulphide.

Table 1. Free energy change in the decomposition of cementite to graphite and diamond

Temperature (°K)	Free energy change	
	Graphite (cal)	Diamond (cal)
298	−3550	−2860
350	−3280	−2550
400	−3000	−2200
463	−2570	−1710
500	−2300	−1390
600	−1540	−490
700	−790	+410
800	−60	1300
900	+620	2150
1000	1250	2930
1033	1440	3180
1100	1690	3520
1181	1950	3940
1200	2050	4040

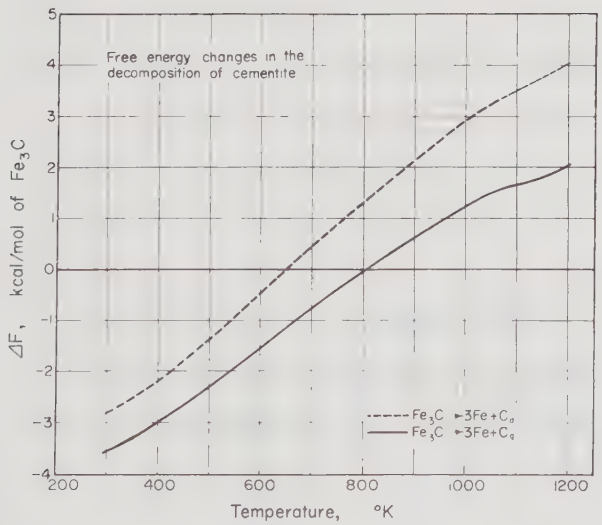

Fig. 1. Free energy changes in the decomposition of cementite to graphite or diamond.

We have calculated the free energy change of each of these reactions as a function of temperature (Table 1 and Fig. 1). (Details of the calculation are given in the Appendix.) It is evident from the small values of ΔF, that cementite can, in principle, decompose to diamond over a wide range of temperatures, though at atmospheric pressure the product will be metastable with respect to graphite. We assume that at the temperatures and pressures under consideration, cementite is the most stable carbide of iron.

The volume change is large in both reactions: 3·419 and 1·500 cm³/mole, respectively, at 298°K. Both reactions should, therefore, be strongly pressure dependent. Since compressibility effects are small, we may use the simplified equation (8) of the Appendix to calculate the pressure term of the free energy at pressures much larger than 1 atm. As will be shown later in this section, the temperatures of interest are below the γ–α transformation temperature of iron and, thus, all four substances may be treated as mutually insoluble. Therefore, their thermodynamic activity can only have the values zero or unity in the absence of a solvent. The pressure P_0 at which ΔF_{tot} equals zero (i.e. changes sign) therefore has special significance. Below this pressure, the reaction will proceed to completion from left to right; above this pressure, from right to left. In Fig. 2, we have plotted P_0 as a function of temperature for both reactions (lines AB and CD, respectively). The graphite diamond phase diagram (Berman and Simon, 1955) is also indicated on the graph (curve EF), as is the estimated γ–α eutectoid temperature (GJ).

At the intersection of curves AB and CD, graphite and diamond are in equilibrium with each other; hence this point, H, must lie on the phase boundary of the graphite - diamond phase diagram. This is indeed the case, confirming the internal consistency of the calculation.*

This diagram can be applied to two fundamentally distinct situations. In the presence of excess iron (as is always the case in these meteorites), and in the absence of a solvent, this graph may, in effect, be interpreted in the same manner as a phase diagram. To the right of the line CHB, carbon can occur only in the form of cementite. Neither graphite nor diamond can survive in this region in the presence of excess iron. These two phases are restricted to the areas below the lines AB and CD, respectively, where ΔF for their reaction with iron is positive. Diamond is stable in the area CEH, and metastable, with respect to graphite, in the area $EHDO$. For graphite, the corresponding two areas are $EHBO$ and AHE, respectively.

If a solvent is present, on the other hand, reactions (2) and (3) will proceed like ordinary chemical equilibria, with all reactants and products simultaneously present in proportions governed by the equilibrium constant. Fig. 2 may then be used to infer the direction in which the equilibrium will be shifted by a change in temperature or pressure. In most of the following discussion, Fig. 2 will be interpreted in this sense. We wish to emphasize in this connection that a melt containing carbon may not be treated as an ideal solution of elemental carbon in an inert solvent. The volume change and the free energy of solution are non-zero, and the thermodynamic description of such a melt is therefore equivalent to that of a metal carbide. This

* We are indebted to Professor H. C. Urey for this suggestion. However, there may be a systematic error in this diagram since the calculated decomposition temperature of cementite at atmospheric pressure, 810°K, is considerably below the temperature of 1082°K found by Seltz *et al.* (1940). Our temperature may be in error due to a possible underestimate in the literature value of the standard heat of formation of cementite although the temperature of Seltz *et al.* may also be in error in the light of recent work by Sandoz (1959). He showed by diffusion experiments with cementite samples of varying chromium content that at least this minor constituent which has long been known as a graphitization inhibiter does so by affecting the thermodynamic stability of cementite rather than its rate of decomposition. He further suggested that other impurities such as hydrogen, which acts to inhibit graphitization, may have affected previous empirical determinations of this decomposition temperature. Since all samples of Seltz *et al.* were decarburized with hydrogen before use, it is quite possible that this temperature is in error. Thus it would seem that further work is required in order to determine the true decomposition temperature of cementite.

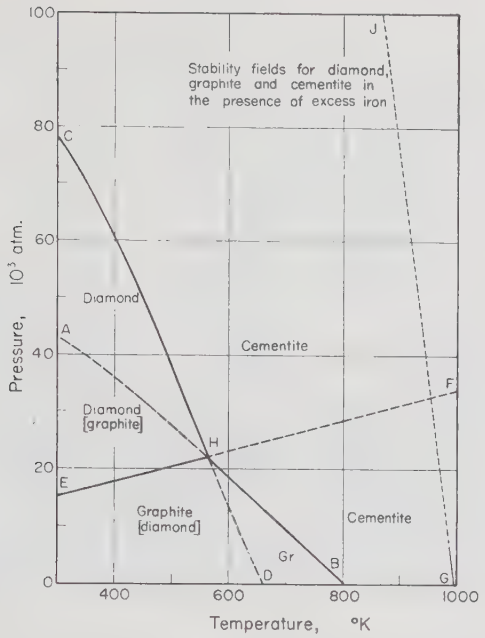

Fig. 2. Stability fields for diamond, graphite, and cementite in the presence of excess iron. Metastable phases are indicated by brackets. In the absence of a solvent, this diagram is equivalent to a phase diagram, whereas in the presence of a solvent, it may be used to infer the shift in equilibria upon pressure or temperature change.

view is supported by certain experimental observations (Section V A), and it is immaterial for the purpose of this discussion whether it also provides the best physical description of the melt. In particular, it is irrelevant whether or not such a carbide can actually be isolated.

III. Formation Conditions of the Canyon Diablo Diamonds

It has been known since the days of Cohen (1903, p. 238) that the diamonds in Canyon Diablo are very unevenly distributed: some small pieces contain readily detectable amounts, whereas others, of larger size, contain none whatsoever. A most important observation was made by Nininger (1956, p. 139) on the basis of a study of 550 Canyon Diablo specimens. He found that all diamondiferous Canyon Diablo specimens have three characteristics in common: they are usually rather small in size, they always come from the rim of the crater rather than from the surrounding plains, and they always show evidence of strong reheating *late* in their history, often to the point where the Widmanstätten pattern is faint or absent. These characteristics also seem to apply to the original specimen in which the Canyon Diablo diamonds were first discovered (Foote, 1891). Nininger therefore suggested that the diamonds may have been formed from graphite or cohenite by the high pressures and temperatures of the impact shock, rather than by some preterrestrial process.

Regardless of the validity of this interpretation, one fact of the utmost significance emerges: the diamondiferous specimens have properties that distinguish them from

the remainder of the Canyon Diablo material. In our own experience, we have been able to confirm this one-to-one correspondence between the presence of diamonds and reheating. It is therefore difficult to escape the conclusion that these two properties were acquired at the same time. Hence, it should be possible to deduce the formation conditions of the diamonds from a study of the reheating conditions.

A. *Thermal history of the diamond-bearing specimens*

Through the courtesy of H. H. Nininger and E. P. Henderson, respectively, we obtained for investigation eight diamondiferous Canyon Diablo specimens from the Nininger Collection, and the specimen studied by Ksanda and Henderson (1939) from the U.S. National Museum.

In every case, the diamonds were found to be associated with troilite. The richest source of diamonds we have yet encountered is an elongated troilite nodule (1·5 by 0·3 cm) in a 150-g Canyon Diablo specimen (Fig. 3a).* This nodule literally contains thousands of small diamonds, from a few-thousandths to a few-tenths of a millimetre in diameter. Only at the periphery of the nodule are the diamonds sufficiently sparsely distributed that their matrix can be polished and examined metallographically. The X-ray diffraction pattern of the diamonds is extremely diffuse, however, indicating a very small ultimate crystal size. This agrees with Zachariasen's observations on the diamonds from the Goalpara ureilite, for which he estimated an ultimate crystal size of 100 Å (Urey *et al.*, 1957).

For comparison, a troilite nodule from a specimen of the Odessa meteorite is shown in Fig. 3(b). (This meteorite is indistinguishable in structure and composition from Canyon Diablo (Henderson, 1959; Brown, 1959)). Aside from the presence of diamonds instead of graphite, the Canyon Diablo nodule differs from the Odessa in three important respects. First, the troilite has become polycrystalline, and contains visible amounts of a lighter phase (metal, cohenite, or schreibersite). Second, in place of cohenite, the nodule is surrounded by a eutectic resembling ledeburite (Fe_3C–Fe eutectic), though it is probably the low-sulphide (2·2 per cent) ternary eutectic between Fe_3C, Fe and FeS. Fig. 3(c) shows a particularly well developed example of this eutectic. Third, there is a dark patch of martensite, a metastable iron-carbon alloy, in the zone between the cohenite and the ledeburite-like eutectic.

The presence of the ledeburite-like eutectic indicates that temperatures above its freezing point (1100°C) were reached.† This temperature is considerably above the melting point of the FeS–Fe or the high-sulphide FeS–Fe–Fe_3C eutectics (988° and 975°C, respectively); hence the entire nodule must have been molten at some time. The significance of these facts will be discussed after a review of the thermal history of the metal phase.

* Unless otherwise noted, all observations described in the next section relate to this specimen, hereinafter referred to as no. 1. However, the other seven specimens from the Nininger Collection were quite similar to it in every important respect. The National Museum specimen is referred to as no. 2.

† Throughout this discussion, the dependence of melting and transformation temperatures on pressure has been neglected. The volume changes on fusion or on phase transformation are relatively small so that for all reasonable pressures, the errors this caused are not likely to be much greater than 100°C.

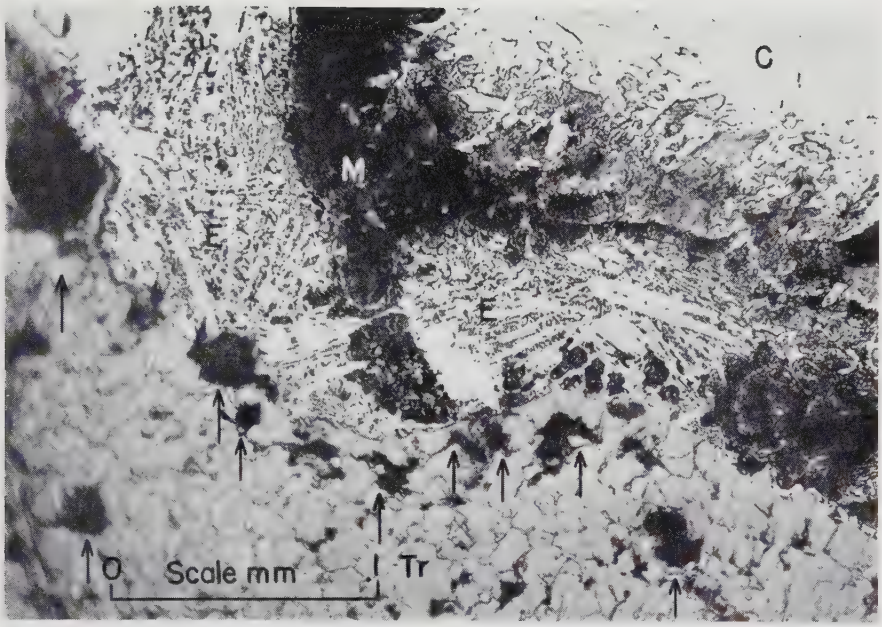

Fig. 3(a). Diamond-bearing troilite nodule in Canyon Diablo specimen no. 1. Diamonds are indicated by arrows. Comparison with the normal troilite nodule in Fig. 3(b) shows that the troilite (Tr) has become polycrystalline, that the cohenite (C) adjoining the nodule is replaced by a ledeburite-like eutectic (E), presumably Fe_3C–Fe–FeS (f.p. 1100°C), and that some martensite (M) has formed near the cohenite. Evidently, the Canyon Diablo has been heated to at least 1100°C.

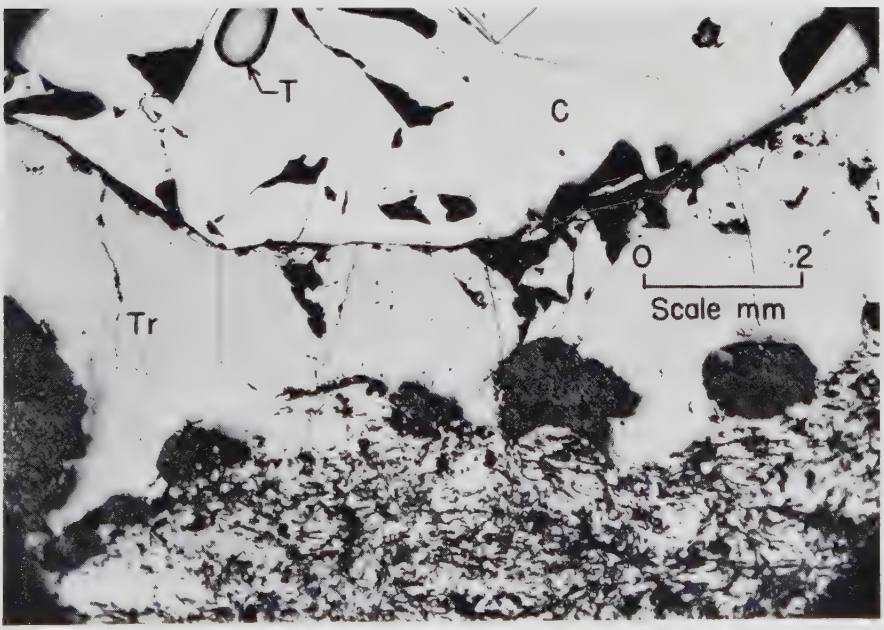

Fig. 3(b). Troilite nodule in Odessa. The large, dark bodies and the fine, dark needles in the troilite are graphite. The presence of finely divided α-phase in the taenite (T) inclusion and, of daubreelite (not seen in this photograph although seen elsewhere in this inclusion) indicated that the meteorite could not have been reheated appreciably since the formation of the Widmanstätten pattern.

Fig. 3(c). Ledeburite-like eutectic near diamond-bearing troilite nodule in Canyon Diablo specimen no. 1. The large black crystals in the lower left are diamonds in a grey field of troilite. The black band of material in the upper left is tempered martensite. The small black inclusions in the eutectic field are graphite.

Fig. 4(a). Cohenite lamella (C) in diamond-bearing Canyon Diablo specimen no. 1. Reheating is indicated by absence of Neumann bands, polycrystallinity of kamacite (K), and the presence of dark martensite border (M) around cohenite.

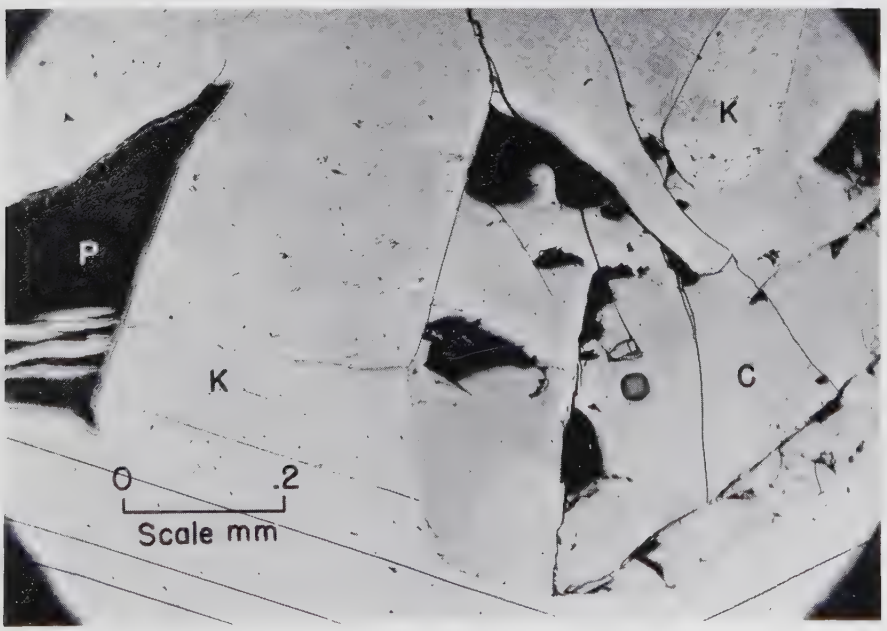

Fig. 4(b). Cohenite lamella in Odessa meteorite. Note presence of Neumann bands, normal appearance of kamacite, absence of martensite border. The dark area in the left portion of the photograph is plessite (P).

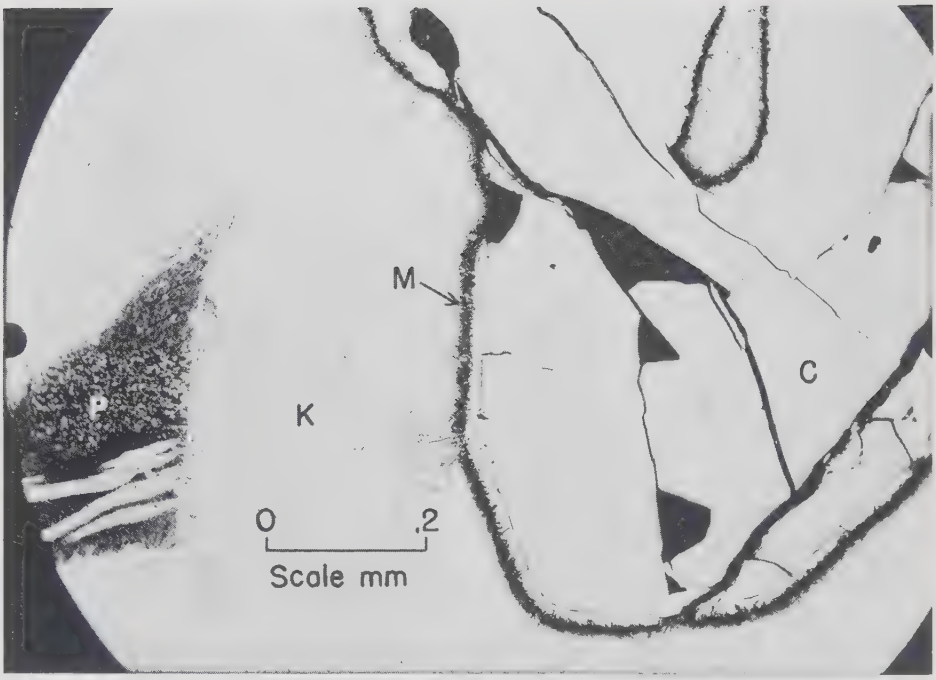

Fig. 4(c). Same lamella as in Fig. 4(b) after heating to 925°C for 15 sec followed by water quench. All features of the Canyon Diablo specimen in Fig. 4(a) have appeared. The smaller width of the martensite border in Fig. 4(a) implies a reheating time of only one second.

Fig. 4(a) shows a cohenite lamella in a kamacite field. For comparison, a similar area in the Odessa meteorite is shown in Fig. 4(b). The same Odessa specimen after heat treatment is shown in Fig. 4(c).

Relative to the unaltered Odessa in Fig. 4(b), three significant changes have taken place in the diamondiferous Canyon Diablo and the reheated Odessa. First, the Neumann bands have completely disappeared. From VOGEL's data (1958), reheating to $\geqslant 600°C$ seems indicated. Second, the kamacite has become polycrystalline due to reheating above the α–γ transformation temperature of the kamacite ($\sim 740°C$).* Third, a dark border of martensite surrounds the cohenite. This border is due to the diffusion on temperature rise of carbon from cohenite into the surrounding metal. (Carbon is virtually insoluble in α-iron, but dissolves to the extent of several per cent in γ-iron.) That the carbon-rich zone crystallized as martensite rather than pearlite is clear and unmistakable evidence of a rapid quench, of the order of a few minutes at the most (SMITH, 1959).

Another temperature indicator is provided by the rhabdite and schreibersite inclusions (VOGEL, 1958) which show signs of incipient melting. Control experiments with Odessa indicate that temperatures of at least 925°C are needed. On the other hand, heating of Odessa to 1000°C for 15 sec produced extensive melting of the cohenite lamellae (Fig. 5), contrary to observation in Canyon Diablo. Hence the maximum temperature reached by the metal must have been between 925°C and 1000°C, presumably close to 950°C. This temperature estimate is confirmed by the presence of certain eutectics which may serve as temperature indicators (see Table 5).

It is now possible to estimate the duration of the reheating in Canyon Diablo by comparing its martensite border with that of an Odessa specimen heated to the same temperature. The width of the border, a, is related to the heating time, t, by the equation

$$t \approx \frac{a^2 \sin^2 \phi}{2D} \tag{4}$$

where D is the diffusion coefficient of carbon in γ-iron at a given temperature and ϕ is the angle which the sample surface makes with the cohenite crystal. We thus obtain reheating times ranging from 1 to 5 sec for the diamondiferous Canyon Diablo specimens.

Strictly speaking, these values are effective, rather than true reheating times, since they were computed on the somewhat unrealistic assumption of a constant reheating temperature. Actually, the enrichment of the metal in carbon to levels high enough to give martensite can only take place above the α γ transformation temperature of the kamacite (some 740°C at 1 atm). Since the diffusion coefficient is not too strongly temperature dependent in this range, our values should be somewhat, but not much smaller than the true reheating times. Similarly, the time may be slightly underestimated if the reheating took place at high pressures, since the extension of the γ-range to lower temperatures would be more than offset by the decrease in the diffusion coefficient with pressure (UREY, 1956). But it is clear

* During short reheating times where no appreciable diffusion of nickel can take place, the transformation of kamacite from α to γ phase will occur abruptly at the boundary between $\alpha + \gamma$ and γ fields, rather than gradually throughout the $\alpha + \gamma$ range.

that even the most generous allowance for this effect will not alter our main conclusion: that the reheating took place over a time very short compared with those normally thought characteristic of meteoritic evolution.

It is very significant that the reheating temperature of the troilite nodule in specimen no. 1, $\geqslant 1100°C$, does not agree with that of the body of the metal, 925–1000°C. An even more striking difference is observed in specimen no. 2 (Fig. 6). Neither rhabdite nor schreibersite has melted, so that the maximum temperature of the metal must have been below 925°C. The kamacite in the matrix is recrystallized, which would normally indicate temperatures close to the $\alpha \gamma$ transformation point of the kamacite, 740°C, though recrystallization may set in at lower temperatures if Neumann bands or other effects of shock are present (Maringer and Manning, 1959). That this may have been the case is suggested by the fact that no martensite and only very little pearlite is seen surrounding the cohenite, indicating little or no excursion of the kamacite into the γ-region above $\sim$740°C where carbon can diffuse into the metal. As is shown below, the formation of pearlite instead of martensite in specimen no. 2 implies slower cooling than in specimen no. 1, consistent with the larger size of the former. In contrast, the diamondiferous troilite nodule in the centre must have been exposed to much higher temperatures, as indicated by the presence of the ledeburite-like eutectic at points "X" (Fig. 6). No *external* heat source could have produced a thermal gradient of this sign. In contrast, a shock wave would cause precisely this effect due to the lower density of the troilite nodule, since the temperature increase within a medium under shock is inversely proportional to its density (Courant and Friedrichs, 1948, pp. 141–146). In fact, it may be significant that the Canyon Diablo diamonds have often been reported to occur in "vugs" or cavities (Nininger 1956, p. 140; Cohen, 1893, p. 143).

The cooling time can be estimated in two ways. First, the fact that martensite rather than pearlite formed in most specimens implies times of less than a few minutes (Smith, 1959). Second, the narrow width of the martensite border implies that the total time spent in the temperature region from 950° to 740°C where the border could continue to grow noticeably in the times available, was rather less than 20 sec, as inferred from heating experiments at controlled cooling rates. This again leads to overall cooling times of no more than a few minutes. It is certainly impossible to achieve such short cooling times for masses as large as the Canyon Diablo meteoroid (2×10^6 tons, Öpik, 1958; 6×10^4 tons, Shoemaker, 1959); hence the cooling must have taken place after the diamondiferous specimens had reached their present size of a few hundred grams; i.e. after the final breakup of the Canyon Diablo meteoroid. In fact, the martensite border of an air-cooled Odessa specimen of comparable size was much wider (Fig. 7) than that of the diamondiferous specimens, so that some faster method of cooling must have been available for the latter. Presumably these specimens were cooled in flight, after having been ejected from the crater by the explosion.*

As pointed out above, the larger diamondiferous specimens show borders grading

* It was pointed out by a referee that it is possible to conceive of mechanisms for very short term, localized heating at some point of the meteoroid, followed by "quenching" through conduction. These models do not account for many detailed features of the diamond-bearing specimens, including their distribution around the crater.

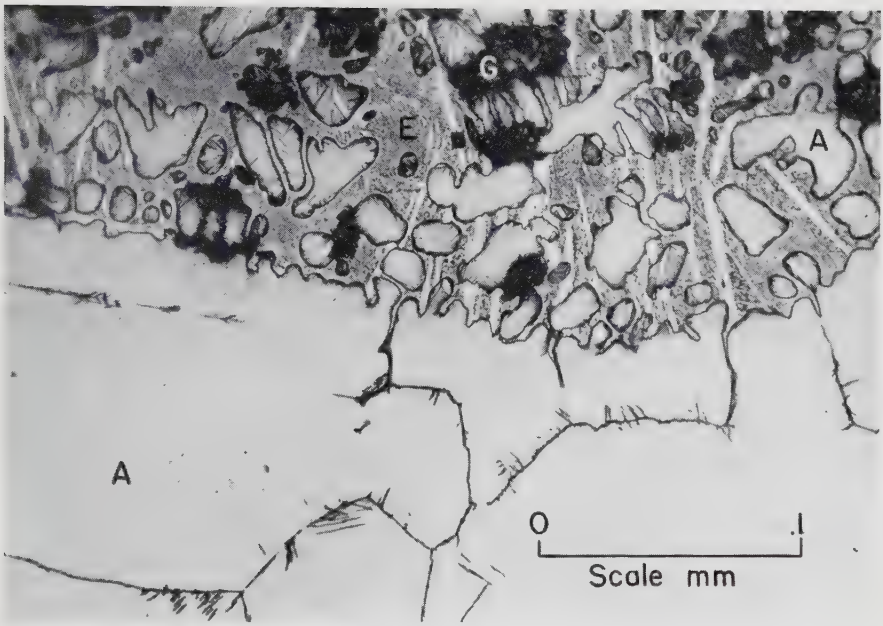

Fig. 5. Cohenite lamella in Odessa heated to 1000°C for 15 sec and quenched. Note extensive melting and formation of complex phosphide-rich eutectics (E). Obviously, the cohenite contained substantial amounts of phosphide in solid solution. A is austenite and G is graphite.

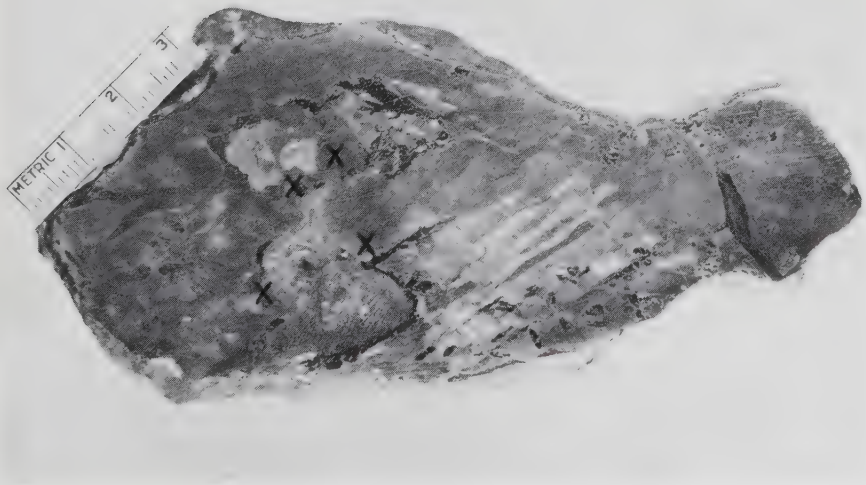

Fig. 6. Diamondiferous Canyon Diablo specimen no. 2. (KSANDA and HENDERSON, 1939.) Body of metal shows signs of mild reheating, to no more than 700–800°C, while troilite nodule must have been heated to at least 1100°C, as implied by the presence of the Fe_3C–Fe–FeS eutectic (f.p. 1100°C) at points "X". This temperature distribution is very suggestive of heating by a shock wave.

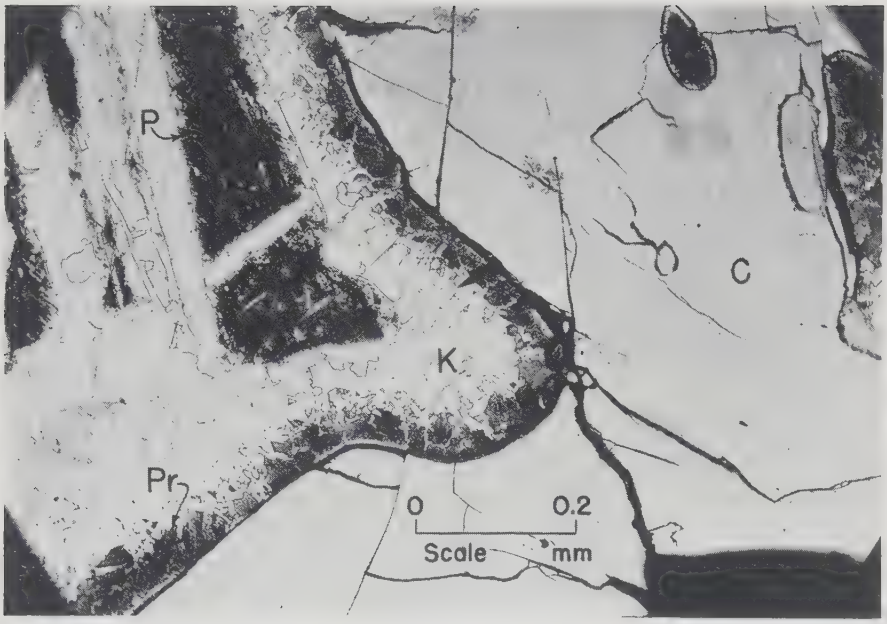

Fig. 7. Cohenite lamella in Odessa meteorite. Heated at 925°C in a barium chloride bath for 15 sec and allowed to cool in air while surrounded by about 200 g of barium chloride initially at 925°C. Both the formation of pearlite (Pr) instead of martensite, and width of the border indicate that even for a specimen as small as 200 g, the air-cooling time under *stationary* conditions is much longer than for the Canyon Diablo specimen of comparable size in Fig. 4(a) (cf. also Fig. 4c). Phases are indicated as follows: cohenite (C), plessite (P), polycrystalline kamacite (K).

toward pearlite, indicating somewhat longer cooling times due to their smaller surface-to-volume ratios. This implies that a fast quench was not a necessary condition for diamond formation. Indeed, this is hardly surprising since the graphitization rate of diamond is very slow at the temperatures in question. For example, the half-time for graphitization at 1400°K, extrapolated from the data of PHINNEY (1954) and CORRIEZ (1936), is about 30 years.

We have succeeded in demonstrating that a number of diamondiferous specimens of Canyon Diablo show evidence of rapid heating and cooling *after* having been reduced to approximately their present size. If NININGER's correlation of reheating and occurrence of diamonds is valid then the conclusion is inescapable that diamond formation in Canyon Diablo took place upon impact with the earth, rather than pre-terrestrially.

An interesting consequence of this conclusion is that diamond formation on impact should occur on the moon with much greater frequency than on the earth. Due to the absence of an atmosphere, even smaller meteorites should strike the moon with high enough velocities to produce a scaled-down version of the Canyon Diablo impact.

B. *Proposed mechanisms of diamond formation*

We shall now consider four alternative mechanisms of diamond formation. The strong association between diamonds and troilite has already been noted. In a normal, i.e. unreheated troilite nodule, e.g. Fig. 3(b), two sources of carbon are available: graphite in finely divided form within the nodule itself, and a shell of cohenite surrounding the nodule. It is also known that troilite nodules commonly contain free iron (PERRY, 1944; NICHIPORUK and CHODOS, 1959).

When a meteorite fragment containing such a troilite nodule is put through the thermal cycle described in Section IIIA, the following reactions can take place.

(1) The troilite–iron mixture will melt, dissolving most of the interspersed graphite as well as some of the kamacite, schreibersite, and cohenite comprising the walls of the nodule. As pointed out in Section II, the thermodynamic behaviour of the carbon in this melt will be analogous to the decomposition equilibrium of iron carbide and Fig. 2 may therefore be used in a qualitative sense to infer the shift in the equilibrium upon pressure and temperature change.

(2) On temperature (or pressure) drop, the carbide solution becomes less stable, and must hence decompose in part to metal and carbon (Fig. 2). If, for some reason, conditions are favourable for nucleation and growth of diamond, either as a stable or a metastable product, then it may grow in preference to graphite until the reaction is arrested by the freezing of the melt.

Of course, the crucial question is why diamond should form in preference to graphite. The obvious answer would be that diamond was produced as the stable product, i.e. at pressures greater than some 30,000 atm. Two sources of pressure are available: the deformation of the meteoroid on impact (Fig. 8), and localized thermal stresses.

ÖPIK (1958), in his fundamental study of the Canyon Diablo crater, has pointed out that the surviving solid fragments must have originated in the rear of the meteoroid, where pressures would be lowest. He also stated that the presence of an

undistorted Widmanstätten pattern implies that the fragments could not have been subjected to pressures greatly exceeding the plastic deformation limit of the metal, 2×10^4 atm. This is not strictly true, however; the degree of deformation is a function of not only the pressure, but also the temperature and time. Metals are known to have survived megabar shocks of short duration. In fact, it is evident from Shoemaker's (1959) study that the rear portion was subjected to very high pressures for the short interval from the arrival of the shock front to its reflection from the rear face as a rarefaction wave. The further pressure history of the rear portion cannot be reconstructed without detailed knowledge of the impact conditions, but it seems likely from Shoemaker's discussion that the pressures until the moment of explosion were maintained at relatively moderate levels due to laterally reflected rarefaction waves. According to Fig. 2, the decrease of pressure from an initial peak value would shift reaction (3) to the right, permitting diamond to form. The time

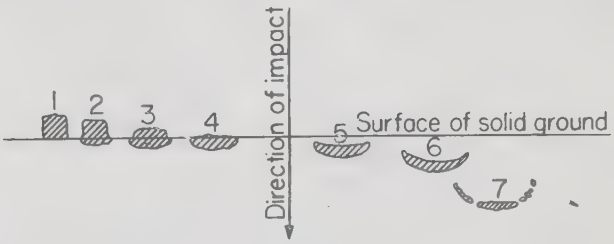

Fig. 8. From left to right: consecutive stages of impact of meteorite into solid ground. Probable details of deformation: (1) first contact; (2, 3) shock wave has affected only front portion of meteorite, producing partial flattening; (4) as a result, the meteorite is tapering towards the edge; (5, 6) The thinner edge bends backwards, lagging behind the thicker central portion; (7) the bowl-shaped thin shell so formed breaks up into fragments. (Öpik (1958). Reproduced with the permission of the editors)

available for diamond growth may have been as long as the penetration time of the meteoroid to the bottom of the crater, for which an estimate is given by the ratio of crater depth to the velocity of the collision interface: $1{\cdot}6 \times 10^{-2}$ sec (Shoemaker, 1959). Even at growth rates as low as 0·1 mm/min (Bovenkerk *et al.*, 1959), diamonds of 300 Å size could have formed in this time, if nucleation were instantaneous. This value is certainly in accord with the extreme diffuseness of the X-ray diffraction pattern, and also happens to agree well with Zachariasen's size estimate for the Goalpara diamonds.

This process may be completely sufficient to account for the Canyon Diablo diamonds. But there is still another way in which high pressures could have arisen during the impact. The volume change on fusion of iron sulphide is appreciable, and since the troilite nodule became much hotter than the matrix, while fluid it must have been subjected to high compression for comparatively long times. Such stresses are normally limited by the mechanical strength of the nickel-iron matrix, but since pressures above 3×10^4 atm need only have lasted for times the order of 0·01 sec, such temporary stresses may well have caused the formation of the diamonds. Another factor favouring the attainment of high pressures is the great hardness and differential expansion of the schreibersite and cohenite shell surrounding the nodule. Zubarev (1956) has given a detailed discussion of the magnitude and effect of such stresses.

A third possibility is the formation of diamonds under metastable conditions. As shown in Section II, diamond can, in principle, form as a metastable product in the decomposition of cementite. For example, we find from the free energy data of Table 1 that the equilibrium constant for the decomposition of cementite to diamond is 0·184 at 1200°K and 1 atm. In the presence of a solvent for cementite and iron, the reaction can proceed to a considerable extent: e.g. if the initial thermodynamic activity of the cementite is 0·2, some 45 per cent can decompose to diamond.

Of course, the same argument can be used to show that graphite should be produced even more readily. But, as pointed out by Smith (1959), diamond should nucleate more readily than graphite, since its crystal structure is much more similar to that of cementite or iron than to the structure of graphite. In the very limited times available, such rate factors may indeed have been of decisive importance.

Whether the metastable formation of diamond can actually proceed at atmospheric pressure, or requires moderate pressures such as 10^3–10^4 atm is not known. In any event, it should be clear from the above discussion that pressures of at least this order were available.*

As a final possibility, one should also consider the direct shock-induced conversion of graphite to diamond. The rate of this reaction is extremely slow at pressures attainable in the laboratory (in fact, the direct transformation has not yet been achieved under static conditions, an estimated pressure of some 2×10^5 atm being required). Still, at high shock pressures it may actually be faster than the carbide decomposition since it does not involve large-scale diffusion of carbon and iron atoms. By the arguments given above, one cannot rule out action of megabar pressures for exceedingly short times. In that case it is conceivable that the graphite inclusions in the troilite nodules (of Fig. 3b) were directly converted to diamond in the solid state, without going through a carbide intermediate.

IV. Other Diamondiferous Meteorites

A. *Magura*

One other iron meteorite is reported to contain diamonds: the Magura (Arva) coarse octahedrite (Weinschenk, 1889). Weinschenk's work has never been confirmed, and has in fact been questioned by several of his contemporaries (cf. Cohen 1893, p. 142), but we shall assume for the purpose of this discussion that his identification was correct.

Of great interest is the fact that specimens of Magura, like Canyon Diablo, shows evidence of differing heat treatment. Two specimens in the Chicago Natural History Museum gave no evidence whatsoever of reheating, whereas one from the U.S. National Museum contained some recrystallized kamacite along grain boundaries, implying mild reheating to perhaps 300°C. Finally, the specimen illustrated by Vogel (1958) shows fairly strong reheating to about 500–700°C, as evidenced by the partial dissolution of the rhabdites. From the width of the diffusion zone,

* *Note added in proof:* This fact has been empirically verified by the discovery of the first natural occurrence of coesite, a high-density form of silica, in the sandstone from Meteor Crater, Arizona (Chao *et al.*, 1960). Since the transition pressure of coesite is 2×10^4 atm at 0°C. (Boyd and England, 1960), this indicates that pressures of *at least* 2×10^4 atm prevailed for times sufficiently long to form microscopic crystals of coesite. It would not seem unreasonable to suppose that the pressures within the meteoroid were maintained long enough for diamond to form.

Vogel concluded that the reheating must have been of short duration, whereas the persistence of Neumann lines implies that the maximum temperature reached was below the α–γ transformation temperature of the kamacite (740°C).

None of the Magura specimens examined by us seemed to contain any visible diamonds, though a troilite nodule was present in one of the Chicago specimens. However, it is already clear that marked differences in thermal history exist among the various Magura specimens. It can again be reasoned that such differences could not have originated in the meteorite parent body under quiescent conditions, but are more likely to have been produced on impact with the earth. Future work will have to show whether the same one-to-one correspondence between diamond content and reheating exists in Magura as was found in Canyon Diablo. In that case, the Magura meteorite should have produced a crater, and a search for its remains may well be justified.

Magura also contains cubic crystals of graphite, regarded by some to be pseudomorphs after diamond. This point is discussed in Section VI, below.

B. *The ureilites*

Of the three known ureilites, two, Novo-Urei and Goalpara, have been examined for diamonds, with positive results. (Yerofeyev *et al.*, 1888; Urey *et al.*, 1957). The latter authors gave 0·3 per cent for the diamond content of Goalpara, to be compared with a total carbon content of 0·72 per cent (Tschermak, 1870). Part of this carbon is undoubtedly present in the form of hydrocarbons, judging from the description of the meteorite as well as from the bound hydrogen content of 0·13 per cent given in the analysis. The metal content of Goalpara is 8·5 per cent, so that an excess of free iron was once again present, but it is not known whether the local concentration of the metal in the regions near the diamonds is high enough to allow formation of cementite. Even less is known about Novo-Urei, since the published analysis of this meteorite has been questioned (Urey and Craig, 1953).

All these meteorites are of rather small mass (no more than a few kilograms) and are either observed falls or oriented stones with well-developed flight markings. They must therefore have arrived with terminal velocities of no more than a few hundred metres per second, compared to 15 km/sec for Canyon Diablo (Öpik, 1958), and it is impossible to believe that their impact with the earth could have produced the diamonds.

Nevertheless, the diamonds in Goalpara contain about 40 per cent graphite (Urey *et al.*, 1957), indicating that equilibrium was not reached in their formation, and since the ultimate crystal size is of the same order as that of the Canyon Diablo diamonds, formation on a very short time scale is once again indicated. It may be conjectured that the impact that disrupted the parent body of these meteorites may, in some regions of the body, have produced temperatures and pressures quite similar to those of the Canyon Diablo impact, so that diamonds could form by one of the above mechanisms. Of course, the problem of confining the pressure would be more severe in the case of a stone meteorite, because of its low mechanical strength, and since the density of troilite is higher than that of the silicate matrix, it will not be heated to higher temperatures than the matrix.

Possibly the mechanism involved a direct shock transformation of graphite to diamond.

Unfortunately, nothing is known regarding the mode of occurrence of the ureilite diamonds, in particular, whether they occur in troilite or in a low-density matrix. Evidently, it is not possible to decide on the basis of the available evidence whether the ureilite diamonds were formed under shock conditions. Certainly a thorough experimental study of the ureilites would be in order, since, as in the case of Canyon Diablo, some valuable clues might be obtained from the morphology of the diamonds and the matrix.

Some final comments on the ureilites are given in Section VI.

C. *Chondrites*

Sandberger (1889) claimed to have found a diamond in the Carcote crystalline chondrite, but the low hardness given (9 on the Mohs scale) makes this identification doubtful. Urey *et al.* (1957) and Urey (1960) searched for diamonds in a number of chondrites, including a 10-g sample of Carcote, with negative results. There is no *a priori* reason why diamonds should not occur in chondrites, particularly carbon-rich crystalline chondrites, and a further search may well be justified.

V. On the Laboratory Synthesis of Diamond

A. *The General Electric process*

Fig. 2 is actually a generalized phase diagram for the decomposition of metal carbides, and as such has bearing on the General Electric diamond process (Bovenkerk *et al.*, 1959). For any metal carbide with a small standard free energy of formation, two temperatures, B and D, exist at which the free energy change is zero for formation of the carbide from graphite and diamond, respectively. At zero pressure, point D must always lie to the left of B because of the metastability of diamond. If ΔV is positive for both *decomposition* reactions, it follows from equation (8) that the lines will slope toward the left, and since both lines must intersect at some point H on the diamond–graphite join, a diagram similar to Fig. 2 will result. On the other hand, if ΔV is negative, and ΔF is positive for both decomposition reactions the lines will slope toward the right, but they will again intersect the diamond–graphite join at some point H, giving rise to the same set of stability fields as shown in Fig. 2.

For cementite ($\Delta F_f^\circ = 3{\cdot}5$ kcal/mole), the stability field of diamond lies at low temperatures where rates are slow, but for nickel carbide ($\Delta F_f^\circ = 7{\cdot}5$ kcal/mole) this field undoubtedly extends to conveniently higher temperatures. It is obvious that an isobaric process for the production of diamond by solid-state reactions must involve a crossing of the carbide–diamond join, i.e. a temperature drop. For a liquid system, as pointed out in Section II, Fig. 2 is no longer applicable in the original sense, but may instead be used to infer the direction in which the equilibria will shift upon temperature or pressure change. It is still true, for example, that at constant pressure, the equilibrium for diamond production will shift toward the right on temperature drop. This explains why the diamonds in the GE process

grow on the *cold* side of a metal–metal-carbide melt (Bovenkerk *et al.*, 1959).* It is also clear that it is not enough to perform this reaction in a region where diamond is stable with respect to graphite. At very high pressures, quite low temperatures are needed to shift the carbide equilibrium sufficiently far to the right, but the reaction rates are likely to be slow at these temperatures. At lower pressures, lines *AB* and *CD* diverge but slightly so that graphite can form in and near the area *AEH* as a metastable product. Indeed, Bovenkerk *et al.* state (1959, p. 12), "Sometimes graphite forms from a carbon-rich melt, particularly when the melt freezes, even though the pressure and temperature are appropriate for diamond stability. Diamond may or may not form at the same time. Apparently the formation of diamond is not a simple process".

This observation certainly supports our contention, that Fig. 2, rather than the diamond–graphite phase diagram alone, must be used to interpret the formation of diamond in the presence of free metal.

B. *The experiments of Moissan*

Moissan (1894, 1904b) is reported to have made diamonds by the quenching in molten lead of an iron–carbon melt. Carbide-rich iron expands on freezing, and Moissan believed that the high resulting stresses would suffice to produce diamond in the interior of the ingot. Although a repetition of his experiments appeared to give positive results at first (Parsons 1918, 1920) the chemical tests used in the identification of the diamonds were not sufficiently unambiguous (Desch, 1928; 1943; Lonsdale, 1960) so that serious doubts have been expressed in the validity of Parsons' and Moissan's claims (Liander, 1955; Bundy *et al.*, 1955).

Most recently, Bovenkerk *et al.* reported that in their experience, pressures greater than 50,000 atm are needed to produce diamond from iron–carbon melts, and went on to say: "In view of this, it is difficult to see how Moissan's claim to have formed diamond from molten iron–carbon mixtures inside his quenched iron could be sustained, since he could have reached at most only 10,000 atm".

No one who has read Moissan's papers can fail to be impressed by his thoroughness and competence. Moreover, his entire scientific record gives one no reason to doubt his integrity. Suggestions are therefore occasionally heard that Moissan's diamonds were planted by a laboratory assistant who felt sorry for his master.

Apart from the fact that this story apparently originated in a contemporary novel it would appear from an examination of Moissan's papers that this assistant must have been exceptionally wealthy as well as exceptionally persevering. Furthermore, although we are in no position to resolve this mystery, we should like to draw attention to a few factors that may help reconcile the discordant results of Moissan and later workers.

It is still true, as Bundy *et al.* have pointed out, that the pressures could not have exceeded 10^4 atm, and any diamond must therefore have formed as a metastable product. The reaction could have taken place either in the liquid or in the solid

* In Fig. 8 of the above paper, it is easily seen that the greatest voltage drop, and hence the greatest amount of heating will take place along the carbon rod, whereas the metal electrodes, being connected to the outside of the apparatus, will remain relatively cool. Hence a steep thermal gradient will be established along the liquid "film" of carbide–metal melt. According to our Fig. 2, this will favour the formation of carbide at the hot side, and decomposition of carbide on the cold side, in accord with observation.

state. In both cases, the failure of Bundy *et al.* to produce diamonds at pressures below 5×10^4 atm is relevant only inasmuch as it indicates that in the particular range of temperatures, pressures, and times covered by their experiments, the formation of graphite as a metastable product is favoured on grounds of rate. But since we know neither the temperature, nor the pressure dependence of the two rates in question, there is no *a priori* reason why the formation of graphite should still be favoured under materially different conditions and for much shorter reaction times, particularly if the catalytic effect of certain minor elements is allowed for.

The formation of diamond as a metastable phase obviously requires that graphite should nucleate at a slower rate under the same conditions. This requires the absence of certain impurities that are known to accelerate the rate of graphitization, e.g. Si, Ni, Al, Ti, Zn and Cu. Undoubtedly, there are other trace elements that catalyse the formation of diamond, and it is easy to see why the metastable formation of diamond, if at all feasible, should be a highly irreproducible process.

If Moissan's diamonds were made by the solid-state decomposition of cementite, Fig. 2 applies in its original sense (as a phase diagram) and imposes another restriction: the diamonds could only form at temperatures and pressures below the line HD. The final temperature of the system is extremely critical since it must stay as close as possible to the line HD for kinetic reasons, but must not lie on the right of the line, where diamond formation becomes impossible on thermodynamic grounds. Knowing that the final temperature of the lead bath must not have been to the right of HD, one can calculate the weight ratio of lead to iron that is needed to keep the temperature below the critical value. For a pressure of 10^4 atm, $T_c \leqslant 615$°K; setting the initial temperatures of the bath and the crucible at 600°K (the melting point of lead) and 1900°K, respectively, one finds that a lead-to-iron ratio greater than 280 is needed to keep the temperature below the required limit!

Of course, as pointed out above, the literature value of the standard enthalpy of cementite might be too small, in which case point D might have to be raised by as much as 200°C. This would lower the Pb/Fe ratio appreciably, but the effect of this change is likely to be offset in part by the tendency to superheat the lead bath above its freezing point.

All these considerations should make it abundantly clear that Moissan's process, if it was ever successful, required the most careful control over a large number of variables, the criticality of some of which does not seem to have been fully appreciated by previous workers. It would take a prohibitive number of experiments to prove Moissan wrong, but until such experiments have been undertaken, a final verdict should be withheld.

VI. Discussion

A. *Survival of cohenite in iron meteorites*

One of the consequences of Fig. 2 is that cohenite should decompose at temperatures and pressures to the left of the line BHC. From Zubarev's (1957, pp. 76–86) data, one finds that graphitization times are relatively short even at low temperatures (e.g. $t_{1/2} = 2 \times 10^5$ years at 298°K), so that cohenite should have decomposed after the formation of the Widmanstätten pattern, in the final cooling of the meteorite parent bodies. Ringwood (1960) has therefore proposed that cohenite was stabilized

by gravitational pressure in lunar-sized or larger bodies, and regards this as evidence for the origin of meteorites in such bodies.

The difficulties associated with large bodies have been stated briefly in the Introduction, and are taken up in more detail in Section VIB. For the time being, we only wish to propose an alternative explanation of the survival of cohenite.

In Section II, we refer to Sandoz' (1959) work, according to which chromium prevents the graphitization of cementite by increasing its thermodynamic stability rather than just retarding its rate of decomposition. This stabilization of the mixed crystal may be attributed to the large, negative free energy of formation of chromium carbide, Cr_4C (−16·8 kcal/mole), as well as the entropy of mixing.

The chromium content of cohenite is unknown, but is probably too low to result in any appreciable stabilization. But it became evident in the heating experiment in Fig. 5 that cohenite contains considerable amounts of schreibersite in solid solution. This is indicated by the analyses in Cohen (1903, pp. 223–5) and Farrington (1915, p. 156), where schreibersite contents of up to 16 per cent were found. The free energies of formation of Fe_3P and Ni_3P are not known, but the standard enthalpies (−40 and −53 kcal/mole, respectively) are even higher than that of chromium carbide (−16·4 kcal/mole). Quite probably this factor, rather than high pressure, was responsible for the survival of cohenite. It should be possible to test this hypothesis experimentally by heating cohenite to temperatures below the α-γ transformation point of Fe–Ni–C–P alloys, for times sufficient to graphitize pure cementite.

B. *Evidence on other types of meteoritic diamonds*

There can be little doubt that the black, submicrocrystalline diamonds in Canyon Diablo were made on impact with the earth, rather than in the meteorite parent body. But this does not necessarily imply that *all* meteoritic diamonds were formed in this manner. To answer the questions posed in the Introduction, it is necessary to examine the remaining evidence on meteoritic diamonds.

1. *"Clear" diamonds in Canyon Diablo.* Several early workers (cf. Cohen, 1893, pp. 142–144; Nininger, 1952, pp. 120–122) reported to have found sub-millimetre sized clear, white or coloured diamonds in Canyon Diablo. None of these was ever authenticated by X-ray diffraction analysis. If the existence of such diamonds is ever confirmed, it will be necessary to show whether they, too, are confined to the reheated specimens. In that case, they may provide a valuable clue to the duration and source of pressure in their formation, since their crystal size may be so large as to require sustained pressures of longer duration than can be provided by the impact shock.

2. *Graphite pseudomorphs after diamond.* As mentioned in the Introduction, five iron meteorites, including Magura, but not Canyon Diablo, contain cubic graphite crystals ("cliftonite") of up to centimetre size (cf. Cohen, 1893, p. 140). These have been regarded by some to be graphite pseudomorphs after diamond. However, this interpretation has been seriously challenged by Grenville-Wells (1952), who found that diamonds graphitized in the laboratory show a strong preferred orientation, the [0001] axis of the graphite being associated with the [111] axis of diamond. In cliftonite, however, the [0001] axis of graphite is associated

with the cube axes. Clearly, the identification of cliftonite as a pseudomorph after diamond can no longer be justified, unless one is prepared to assume fundamentally different graphitization conditions and crystallographic relationships for meteoritic diamonds. Nevertheless it is worth pursuing the thought that these crystals are indeed the remains of diamonds formed in the meteorite parent bodies at high gravitational pressures. In that case, all the restrictions of Fig. 2 apply.* They could not form while the metal was still in the γ-phase, owing to the high solubility of carbon in γ-iron. In fact, since it was shown in Fig. 2 that α-iron still reacts with carbon over a substantial range of temperatures below the γ–α transformation point, the temperatures must fall by some hundreds of degrees after the formation of the Widmanstätten pattern, until the field *CEH* is reached. Only in this field can diamonds form in the presence of α-iron. For an iron–nickel alloy, the position of this field will differ from that for pure iron, but to a first approximation, the position of this field relative to the γ–α transformation temperature may be assumed to remain unchanged, even if the latter is lowered by pressure (Uhlig, 1954). The effect of nickel may be slightly more than offset by an underestimate of the standard enthalpy of cementite (Section II) but the combined effect of these two factors could shift the diagram to the right by no more than 100°C. It would be very desirable to determine the magnitude of this shift experimentally, by heating graphite in contact with meteoritic iron.

Two alternative sets of conditions have recently been proposed for the formation of the Widmanstätten pattern. Uhlig (1954) suggested that it formed in a large object where pressures on the order of 10^5 atm reduced the formation temperature to the range 860–570°K. No diamonds could have formed up to this point, since at 10^5 atm diamond is not likely to survive in the presence of free iron at temperatures above 400°K. Hence further cooling of the body is required, but it is already impossible in the presence of meteoritic abundances of potassium, thorium and uranium to attain temperatures as low as 570°K in a body large enough to reach pressures of 10^5 atm (Allan and Jacobs, 1956; Goles *et al.*, 1960). Rates are also likely to become a problem at these pressures and temperatures even if the prohibitively long formation time of the Widmanstätten pattern itself, 10^{12}–10^{13} years (Urey, 1956) should have been overestimated. Diamond growth will certainly be impossibly slow at these temperatures, and the graphitization upon pressure release of any diamonds formed will take times the order of 10^8 years even at the highest temperature where graphite can persist, e.g. 900°K. The times will be even longer if the effect of pressure on the rate is allowed for (Bovenkerk *et al.*, 1959), and will exceed 10^{10} years at temperatures below 800°K.† Hence, if diamonds and graphite pseudomorphs are to form preterrestrially, the paradoxical requirements must be

* An interesting consequence of Fig. 2 is that in an isobaric process (which is the only type that need be considered in a meteorite parent body) diamond can be made from *graphite* only at pressures of less than $2{\cdot}2 \times 10^4$ atm. At higher pressures, cohenite will be the direct precursor of diamond. This once more illustrates the propriety of discussing the formation of meteoritic diamonds under equilibrium conditions in terms of the cementite equilibrium rather than the graphite–diamond transition.

† These values are obtained by an extrapolation of data by Phinney (1954) and Corriez (1936), that may be represented by the equation

$$\ln \tau = \frac{3{\cdot}6 \times 10^4}{T} - 22{\cdot}0 \qquad (5)$$

where τ is the "mean time" of graphitization of diamond in years and T is the temperature in °K.

met of sustained low temperatures in large bodies and sustained high temperatures in small bodies.

In Urey's cosmogony, diamonds are made in lunar-sized objects. Chemical reactions between thermodynamically unstable compounds cause localized melting and reduction of iron on the surface of the object; these pools of iron cool and are eventually buried deep inside the growing object. According to Urey, the Widmanstätten pattern could form at this time if the temperature within the body happened to lie close to 720° K, but we note that this requires the additional assumption that the interior of the body be colder than the exterior in order to compensate for the decrease in the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation temperature by pressure. Furthermore, just as in the case of Uhlig's model, the formation of diamonds requires still lower temperatures within the field *CEH* in Fig. 2. Although Urey postulates a catastrophic breakup after a short enough time, e.g. 10^8 years, to prevent an appreciable temperature rise due to heating by long-lived radioactivities, it is impossible to achieve a temperature *drop* in a body of this size with the normal content of these activities. True, the diamonds could form if the temperature in the interior of the growing body after cessation of chemical reactions happened to fall to some value within the field *CEH* rather than to 720°K as assumed by Urey. The subsequent history of the diamond-bearing metal would then be subject to the same time-temperature limitations as in the Uhlig model, with the important difference that the Widmanstätten pattern would yet have to be formed.

If the diamonds are to be preserved, temperatures must not exceed 750°K; if they are to graphitize to cliftonite, the limit becomes 900°K. Neither of these temperatures is high enough to permit the metal to revert wholly to the γ-form which is a necessary initial condition for conventional mechanisms of formation of the Widmanstätten pattern by conventional mechanisms. It thus seems that there is no plausible sequence of events by which both graphite pseudomorphs after diamonds and the Widmanstätten pattern could be made preterrestrially. It might be preferable to accept the conclusion of Grenville-Wells concerning the relation between cliftonite and diamond. Perhaps the possibility should be considered that cliftonite might be a pseudomorph after some higher carbide of iron, since the iron-carbon system is known to be complex (Hansen, 1958; Bovenkerk *et al.*, 1959).

3. *The ureilites.* In the absence of morphological data, no firm conclusions can be reached regarding the mode of origin of the diamonds. But it should be clear from the preceding discussion that the formation of diamonds by gravitational pressures in the meteorite parent body requires an extraordinary set of conditions. There is no evidence that such conditions ever existed; on the contrary, many features of meteorites are incompatible with such an interpretation. On the other hand, we do know that diamonds can be formed in a meteorite by an impact shock, and it is certain that the ureilites experienced at least one catastrophic impact during their preterrestrial history. The small size and the graphite content of the ureilite diamonds also speak in favour of a violent origin.

VII. Conclusions

It may be said that the terrestrial formation of the Canyon Diablo diamonds has been established beyond reasonable doubt. For the other types of meteoritic

diamonds, the evidence is not yet sufficient to rule out an origin under high gravitational pressures. But it has already become very difficult to make a case for such an origin. It would therefore no longer seem justified to cite diamonds as evidence for the one-time existence of lunar-sized meteorite parent bodies (UREY, 1956; LOVERING, 1957; RINGWOOD, 1958).

Acknowledgements—We are greatly indebted to Professor C. S. SMITH for much valuable advice and encouragement, and to Mrs. BETTY NIELSEN of the Institute for the Study of Metals for the preparation and interpretation of the photomicrographs. Our thanks are also due to E. P. HENDERSON of the U. S. National Museum, H. H. NININGER of the American Meteorite Museum, and S. K. ROY of the Chicago Natural History Museum for the loan or sale of meteorite specimens. One of us (E.A.) wishes to thank the Division of Geological Sciences, California Institute of Technology, for a visiting professorship, which provided some of the leisure needed for the completion of this paper.

APPENDIX

The total free energy change of a reaction may be represented as the sum of two terms,

$$\Delta F_{\text{tot}} = \Delta F_T + \Delta F_P \tag{6}$$

where ΔF_{tot} is the total free energy of the reaction, and ΔF_T and ΔF_P are the free energy terms depending only on temperature and pressure, respectively. When $\Delta F_{\text{tot}} = 0$; that is, at equilibrium,

$$-\Delta F_T = \Delta F_P \tag{7}$$

These two terms may be represented by

$$\Delta F_P = P\Delta V \tag{8}$$

and

$$\Delta F_T = \Delta H - T\Delta S \tag{9}$$

ΔH and ΔS can be represented as functions of the heat capacities of the substances involved in the reaction such that,

$$\Delta F_T = \Delta H^\circ + \int_{t_0}^{T} C_p\, dT - T(\Delta S^\circ + \int_{t_0}^{T} [C_p/T]\, dT) \tag{10}$$

where t_0 is some "standard temperature" hereafter assumed to be 298°K, and ΔH° and ΔS° include, respectively, the enthalpy and entropy of reaction at 298°K and the heats of transition of Fe_3C and Fe. These values were obtained from Circular 500 of the U.S. National Bureau of Standards (1952).

If C_p be represented by a virial equation of the form

$$C_p = a + bT + c/T^2 \tag{11}$$

the pressure on the system P, for equilibrium at temperature T can readily be calculated. Values for the appropriate constants are listed in Table 2 together with the temperature range over which these values hold.

Table 2

Substance	C_p (cal/mole °K)			Temperature range (°K)	Reference
	a	$b \times 10^{-3}$	$c \times 10^{+5}$		
Fe_α	4·18	5·92	—	273–1033	KUBASCHEWSKI (1950)
Fe_β	9·0	—	—	1033–1181	KUBASCHEWSKI (1950)
Fe_γ	1·84	4·66	—	1181–1674	KUBASCHEWSKI (1950)
Fe_3C	19·64	20·00	—	273–463	KELLEY (1949)
Fe_3C	25·62	3·00	—	463–1500	KELLEY (1949)
C_g	4·10	1·02	−2·10	298–2300	KELLEY (1949)
C_d	2·18	3·16	−1·48	298–1200	KELLEY (1949)

Table 3

Substance	Density		Molar volume	
	g/cm³	Reference	cm³/mol	°K
Fe_3C	7·733	HUME-ROTHERY *et al.* (1942); LIPSON and PETCH (1940)	23·22	298
Fe	7·865	CLEAVES and THOMPSON (1935, p. 272)	7·101	298
C_d	3·51	*Int. Crit. Tables* **1**, 340	3·42	293
C_g	2·255	*Int. Crit. Tables* **2**, 456	5·340	293

Table 4

Substance	Thermal expansion coefficients $\times 10^6$ over the temperature range indicated (°C⁻¹)						
Fe_3C (ZUBAREV, 1956)	12·42 (293-973)						
Fe (U.S. National Bureau of Standards, 1943, p. 282)	11·8 (291–323)	12·2 (291–373)	12·9 (291–473)	13·4 (291–573)	13·8 (291–673)	14·2 (291–773)	14·5 (291–873)
	14·6 (291–973)	14·6 (291–1073)	14·8 (291–1173)				
C_d (MANTELL, 1926, p. 428)	2·8 (273–673)	4·4 (673–853)	6·8 (853–959)	11·4 (959–1023)			
C_g (American Institute of Physics, 1957, p. 4–51)	α' 4·3	4·8	5·3				
	β' 0·6 (293–373)	1·3 (293–673)	1·8 (293–1073)				

In order to calculate the volume changes involved in reactions (1) and (2), corrections were made for the thermal expansion of each of the reactants and products. For Fe, Fe_3C and C_d the formula employed was

$$V_t = V_0[1 + 3\alpha(t - t_0)] \tag{12}$$

since the expansion coefficient is the same along each of the three crystal axes. In this formula, V_t is the volume of the material at t°C (the temperature of interest),

Table 5. Eutectics between iron, iron carbide, iron phosphide and iron sulphide
(These eutectics may be used to deduce the thermal history of meteorite specimens.)

Eutectic	Temperature (°C)
Fe_3P(6·89%)–Fe_3C(2·4%)–Fe	950
Fe_3P(10·2%)–Fe S(2·2%)–Fe	953
Fe_3P–Fe_3C	970
Fe_3P(0·8%)–Fe S(27·5%)–Fe	974
Fe_3C(2·5%)–Fe S(87%)–Fe	975
Fe S–Fe	988
Fe P–Fe	1050
Fe_3C(59·8%)–Fe S(2·2%)–Fe	1100
Fe_3C–Fe	1147

V_0 is the volume of the substance at some "standard" temperature (t_0°C) and α is the linear expansion coefficient in °C^{-1}. For C_g, the formula employed was

$$V_t = V_0(1 + [2\alpha' + \beta'][t - t_0]) \tag{13}$$

where V_t and V_0 are the same as in equation (12), α' is the expansion coefficient in the plane of the graphite lamellae, and β' is the expansion coefficient perpendicular to the plane of the graphite lamellae. The density and molar volumes of the materials considered are listed in Table 3. Values of α, α', and β' are listed in Table 4. The molar volume was then corrected for thermal expansion by use of equations (12) or (13).

References

Allan D. W. and Jacobs J. A. (1956) The melting of asteroids and the origin of meteorites *Geochim. et Cosmochim. Acta* **9,** 256–272.

American Institute of Physics (1957) *Handbook.* McGraw-Hill, New York.

Berman R. and Simon F. E. (1955) The graphite-diamond equilibrium. *Z. Elektrochem.* **59,** 333–338.

Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M. and Wentorf R. H., Jr. (1959) Preparation of diamond. *Nature, Lond.* **184,** 1094–1098.

Boyd F. R. and England J. L. (1960) The quartz-coesite transition. *J. Geophys. Res.* **65,** 749–756.

Brown H. (1959) Personal communication.

Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M. and Wentorf R. H., Jr. (1955) Man-made diamonds. *Nature, Lond.* **176,** 51–55.

Chao E. C. T., Shoemaker E. M. and Madsen B. M. (1960) First natural occurrence of coesite. *Science* **132,** 220–222.

Cleaves H. E. and Thompson J. G. (1935) *The Metal-Iron.* McGraw-Hill, New York.

Cohen E. (1893) *Meteoritenkunde.* E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung, Stuttgart.

Cohen E. (1903) *Meteoritenkunde.* E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung, Stuttgart.

Corriez P. (1936) Sur quelques proprietes du graphite provenant de la transformation du diamant. *C. R. Acad. Sci., Paris* **202,** 59–61.

Courant R. and Friedrichs K. O. (1948) *Supersonic Flow and Shock Waves.* Interscience, New York.

Desch C. H. (1928) The problem of artificial production of diamonds. *Nature, Lond.* **121,** 799–800.

Desch C. H. (1943) Artificial production of diamonds. *Nature, Lond.* **152,** 148–149.

Farrington O. C. (1915) *Meteorites.* Published by the Author, Chicago.

Fish R. A., Goles G. G. and Anders E. (1960) The record in the meteorites—III. On the development of meteorites in asteroidal bodies. *Astrophys. J.* **132,** 243–258.

Foote A. E. (1891) A new locality for meteoritic iron with a preliminary notice of the discovery of diamonds in the iron. *Amer. J. Sci.* **42,** 413–417.

Goles G. G., Fish R. A. and Anders E. (1960) The record in the meteorites—I. The former environment of stony meteorites as deduced from K^{40}–A^{40} ages. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **19,** 177–195.

Grenville-Wells H. J. (1952) The graphitization of diamond and the nature of cliftonite. *Min. Mag.* **29,** 803-816.

Hansen M. (1958) *Constitution of Binary Alloys.* McGraw-Hill, New York.

Henderson E. P. (1959) Personal communication.

Hume-Rothery W., Raynor G. V. and Little A. T. (1942) The lattice-spacings and crystal structure of cementite. *J. Iron Steel Inst.* (*London*) **145,** 143–151.

International Critical Tables (1926) McGraw-Hill, New York.

Kelley K. K. (1949) *Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy X High-temperature Heat-content, Heat-capacity, and Entropy Data for Inorganic Compounds.* Circular 476, U.S. Bureau of Mines.

Ksanda C. J. and Henderson E. P. (1939) Identification of diamond in the Canyon Diablo iron. *Amer. Min.* **24,** 677–680.

Kubaschewski O. (1950) Die Atomwärmen einiger Metalle. *Z. Metallk.* **41,** 445.

Kunz G. F. and Huntington O. W. (1893) On the diamond in the Canon Diablo meteoritic iron and on the hardness of carborundum. *Amer. J. Sci.* **46,** 470–473.

Liander H. (1955) Artificial diamonds. *ASEA J.* **28,** 97–98.

Lipson H. and Petch N. J. (1940) The crystal structure of cementite, Fe_3C. *J. Iron Steel Inst.* (*London*) **142,** 95–106.

Lonsdale K. (960) Personal communication.

Lovering J. F. (1957) Pressures and temperatures within a parent meteorite body. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **12,** 253–261.

Mallard M. (1892) Sur le fer natif de Canon Diablo. *Compt. rend.* **114,** 812–814.

Mantell C. L. (1926) *Industrial Carbon.* D. Van Nostrand, New York.

Maringer R. E. and Manning G. K. (1959) *Aerodynamic Heating of Iron Meteorites during Entry into the Atmosphere.* WADC Technical Report 59–164.

Moissan H. (1894) Nouvelles experiences sur la reproduction du diamant. *C. R. Acad. Sci., Paris* **118,** 320–326.

Moissan H. (1904a) Nouvelles recherches sur la meteorite de Canon Diablo. *C. R. Acad. Sci., Paris* **139,** 773–780.

Moissan H. (1904b) *The Electric Furnace* (Translated by Mouilpied A. T.). Edward Arnold, New York.

Nichiporuk W. and Chodos A. A. (1959) The concentration of vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, and arsenic in the meteoritic iron sulfide nodules. *J. Geophys. Res.* **64,** 2451–2463.

Nininger H. H. (1939) Diamonds in Canyon Diablo, Arizona, meteorites. *Pop. Astron.* **47,** 504–507.

Nininger H. H. (1952) *Out of the Sky*. Dover Publications, New York.
Nininger H. H. (1957) *Arizona's Meteorite Crater*. American Meteorite Museum, Sedona, Arizona.
Öpik E. J. (1958) Meteor impact on solid surface. *Irish Astron. J.* **5,** 15–33.
Osmond F. (1891) Sur les transformations qui accompagnent la carburation du fer par le diamant. *C. R. Acad. Sci., Paris* **112,** 578–580.
Parsons C. A. (1918) The formation of diamond. *J. Inst. Metals* **20,** 5–44.
Parsons C. A. (1920) Experiments on the artificial production of diamond. *Philos. Trans.* A **220,** 67–107.
Perry S. H. (1944) The metallography of meteoritic iron. *Bull. U.S. Nat. Mus.* No. 184.
Phinney F. S. (1954) Graphitization of diamond. *Science* **120,** 393–394.
Ringwood A. E. (1960) Cohenite as a pressure indicator in iron meteorites. *Geochim et Cosmochim. Acta,* **20,** 155–158.
Roberts-Austen W. C. (1890) On the carburization of iron by the diamond. *J. Iron Steel Inst. (London)* 81–84.
Sandberger F. V. (1889) Ein neuer Meteorit aus Chile. *Neues J. Min.* **2,** 173–180.
Sandoz G. (1959) The effect of chromium on the stability of cementite. *Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs.* **215,** 1052–1056.
Seltz H., McDonald H. J. and Wells C. (1940) Heat capacity of iron carbide from 68° to 298°K and the thermodynamic properties of iron carbide. *Amer. Inst. Mining Met. Engrs.* Publ. 1137.
Shoemaker E. M. (1959) *Impact Mechanics at Meteor Crater, Arizona*. Ph.D. Thesis, Princeton University.
Smith C. S. (1959) Personal communication.
Tschermak G. (1870) Über den Meteorstein von Goalpara und über die leuchtende Spur der Meteore. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien Math.-naturw. Kl.* **62** Abt. II, 855–864.
Uhlig H. H. (1954) Contribution of metallurgy to the origin of meteorites—I. Structure of metallic meteorites, their composition, and the effect of pressure. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 282–301.
Urey H. C. (1956) Diamonds, meteorites, and the origin of the solar system. *Astrophys. J.* **124,** 623–637.
Urey H. C. (1957a) Meteorites and the origin of the solar system, *Year Book of the Physical Society* 14–29.
Urey H. C. (1957b) Boundary conditions for theories of the origin of the solar system. *Progress in Physics and Chemistry of the Earth* Vol. 2, pp. 46–76. Pergamon Press, London.
Urey H. C. (1958) The early history of the solar system as indicated by the meteorites. *Proc. Chem. Soc.* 67–78.
Urey H. C. (1960) Personal communication.
Urey H. C. and Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 36–82.
Urey H. C., Mele A. and Mayeda T. (1957) Diamonds in stone meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **13,** 1–4.
U.S. National Bureau of Standards (1943) *Circular* 447. Washington, D.C.
U.S. National Bureau of Standards (1952) *Circular* 500. Washington, D.C.
Vogel R. (1958) Über Metabolite und ihre Kennzeichung durch das Gefüge. *Chem. Erde* **19,** 147–169.
Weinschenk E. (1889) Ueber einige Bestandtheile des Meteoreisens von Magura, Arva, Ungarn. *Ann. k. k. naturhist. Hofmus. Wien* **4,** 94, 99–100.
Yerofeyev M. and Lachinov P. (1888) Der Meteorit von Nowo-Urei. *Zapiski Vsesoyuz Mineral. Obshchestva* (2) **24,** 263–294.
Zubarev V. F. (1956) Vliyaniye napryazhenii na obrazovaniye tzentrov grafitizatzii pri otzhigye byelovo chuguna. *Liteinoye Proizvodstvo* **8,** 21–25.
Zubarev V. F. (1957) *Teoreticheskoye Osnoviye Grafitizatziya B'yelovo Chuguna i Stali*. Mashgiz, Moscow.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24 pp. 106 to 154. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs

Frank Wlotzka
Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen*

(*Received* 29 *November* 1960)

Abstract—Two methods for the determination of combined nitrogen in rocks and minerals are described:

(1) Determination of total combined nitrogen by decomposition of the rock by fusion with NaOH in a closed system, and solution of the melt in water. By this method of decomposition a part of the existing NH_3 is oxidized to NO_3, therefore it is impossible to determine NH_3 and NO_3 separately. The NO_3 is reduced by Devarda's alloy to NH_3, which is distilled off with the primary NH_3, adsorbed in a standard acid and determined colorimetrically by the Nessler method.

(2) Determination of NH_3–N and NO_3–N separately by decomposition of the sample with hydrofluoric acid at 90°C in a closed polyethylene–bottle, neutralization of the acid with NaOH and distillation and determination of the NH_3 as under (1). After that determination of NO_3 as NH_3 by reduction by Devarda's alloy.

In both methods the NH_3 can be determined with an accuracy of 10%, for amounts less than 10 $\pm$ 1 g/ton. The error of the NO_3 determination is 25% and the sensitivity is 5 g/ton.

In 400 rock and mineral samples NH_3–N and NO_3–N were determined mainly by the second method. Besides this the water-soluble nitrogen was determined in all magmatic rocks and minerals.

The results show that nearly all magmatic rocks contain NH_3–N, ranging between 5 and 50 g/ton, of which approximately one-half is water-soluble. There exists no characteristic difference between the different groups of rocks. Some rocks, which are not fully degassed, contain more NH_3 than the average, up to 150 g/ton. The average content of magmatic rocks is 20 g NH_3–N/ton. NO_3–N was not found.

The distribution of the NH_3–N between the different minerals of a rock was determined by separation of some granites, granodiorites and a basalt into their mineral constituents. Muscovite and biotite are richest in NH_3–N (average of 60 and 33 g/ton), feldspars contain less (20 g/ton), and quartz least (13 g/ton). Late-magmatic minerals such as zeolites are higher in NH_3–N than the rocks in which they occur, and the same is true for hydrothermally altered minerals (chloritization and sericitization).

The distribution of the NH_3–N between the different magmatic rocks and minerals and the presence of water-insoluble NH_3–N in nearly all magmatic rocks leads to the conclusion that the NH_3–N is of primary magmatic origin.

The existence of nitrides in rocks is discussed and is considered to be improbable.

The NH_3–N content of sedimentary rocks is higher than in magmatic rocks. Clays and clayslates contain in the average 580 g NH_3–N/ton, sandstones 135 g/ton and limestones 70 g/ton. Several series of sediments show that the NH_3-content is dependent on the content of micas and clayminerals.

NO_3–N was found in minute amounts (5–20 g/ton) in surface sediments, some saline clays and in limestones. Average clays and sandstones contain no NO_3–N.

Metamorphic sediments contain much less NH_3–N than the unaltered rocks. The NH_3–N content of paragneisses and orthogneisses is variable, but in the average paragneisses contain more NH_3–N than orthogneisses.

Finally the average NH_3–N content of the lithosphere is estimated.

1. Einleitung

Stickstoff ist ein überwiegend atmophiles Element und bildet in Form der sehr stabilen Verbindung N_2 80% der irdischen Atmosphäre. Daneben tritt er in Form organischer Verbindungen in der Biosphäre auf. Ob der Stickstoff auch primär in der Lithosphäre vorkommt, ist seit langem eine umstrittene Frage, zu deren Klärung die vorliegende Arbeit beitragen soll.

Das Auftreten von Stickstoff-Mineralen wurde schon früh an Vulkanen beobachtet. Verschiedene Autoren beschreiben das Vorkommen von Salmiak in den Sublimationsprodukten von Lavaströmen und Fumarolen (u.a. Bunsen, 1853; Brun 1911; Zusammenfassungen in Doelter 1931 und Clarke, 1924). Von Silvestri (1876) wurde auf Lavablöcken des Ätna auch Eisennitrid (Silvestrit) gefunden.

Über die Herkunft des Stickstoffs dieser Bildungen bestanden aber immer verschiedene Ansichten. Stammt er aus dem Magma selbst, aus der Luft, oder

* Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

aus organischen N-Verbindungen, die die Lava aus dem Nebengestein, dem Boden oder Pflanzenwuchs aufgenommen hat?

Zuerst wurde vor allem die letzte Ansicht vertreten. Aus der Verteilung der Salmiak-Sublimationen auf frischen Laven des Hekla folgerte Bunsen (1853), dass das NH_3 aus überdeckter Vegetation stammen muss. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen an anderen Vulkanen Quensel (1906), Zies (1929), Goldtschmidt (1954).

Im Gegensatz dazu findet Sartorius von Waltershausen (1847) Salmiak auch in vorher vegetationslosen Gebieten, ebenso beobachten Matteucci (1901) und Stoklasa (1907) Salmiak dicht am Kraterrand eines Vulkans.

Untersuchungen von Mineralen und Gesteinen auf NH_3 wurden von Bracannot (1838), Delesse (1860), Erdmann (1896), Gautier (1901, 1906), und Brun (1911) durchgeführt.

Sie fanden in fast allen Proben NH_3 in wechselnden Mengen, in der Grössenordnung zwischen 10 und 200 g/t. Bracannot und Delesse nehmen organische Entstehung an, Gautier und Brun dagegen leiten das NH_3 aus dem Magma selbst ab, das Nitride als NH_3-Lieferant enthalten soll. Dieser Ansicht schliesst sich Vernadski (1912, 1930) an. Er nimmt an, dass die Erdkruste ständig Stickstoffverbindungen abgibt, die aber von der Biosphäre verbraucht werden und nicht in die Atmosphäre entweichen.

Eine genauere Untersuchung verschiedener Gesteine auf ihren Stickstoffgehalt wurde 1939 von Lord Rayleigh durchgeführt. Er bestimmte freien und gebundenen Stickstoff des Gesteins, indem er das Gesteinspulver im Vakuum gemischt mit CuO auf Rotglut erhitzte und den sich dabei entwickelnden freien Stockstoff mass. In einem qualitativen Versuch mit Sodaaufschluss und Nesslers Reagenz konnte er zeigen, dass der grösste Teil des so bestimmten Gesamt-Stickstoffs als Ammonium liefernde Verbindung im Gestein vorliegt. Er bezeichnet diesen Teil als ammoniakalischen Stickstoff, wobei offen bleibt, ob er im Gestein tatsächlich primär als Ammonium oder als Nitrid vorhanden ist.

Rayleigh versuchte auch, Nitrat-Stickstoff im Gestein mit Diphenylamin nachzuweisen. Die Ergebnisse waren jedoch negativ. Seine Nachweisgrenze lag bei 4 g NO_3–N/t.

Seine Resultate der Gesamt-N Bestimmungen in verschiedenen Graniten, Dioriten, Basalten und Duniten sind sehr einheitlich und liegen zwischen 0,022 und 0,054 cm^3 N/g. Das sind umgerechnet 28 bis 68 g N/t, im Mittel von 13 Gesteinen 45 g N/t.

1959 hat F. J. Stevenson im Anschluss an die Untersuchung von Böden udn Tonen auch in Tonschiefern und Graniten den gebundenen NH_3–N bestimmt. Durch Behandeln mit Kalilauge hat er zunächst das austauschbare NH_3 und organische N-Verbindungen entfernt und dann in einem Flusssäure-Aufschluss das übriggebliebene NH_3 bestimmt. In einigen Graniten erhielt er zwischen 21 und 86 g N/t als Gesamt-N und zwischen 5 und 27 g N/t gebundenen NH_4–N.

Buddhue (1949) konnte auch in einem Meteoriten (meteoreisen von Toluca) 33 g N/t nachweisen. Davon waren 65% mit Wasser extrahierbar.

Alle diese Arbeiten zeigen, dass in den Gesteinen der Erdkruste Stickstoffverbindungen vorkommen. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wieviel Ammonium- und Nitrat-Stickstoff in verschiedenen Gesteinen vorhanden ist, und wie sich der Stickstoffgehalt auf die einzelnen gesteinsbildenden Minerale verteilt. Der Gehalt an freiem N_2 wurde hier nicht bestimmt.

2. Methoden

Bei der Bestimmung des Stickstoffs in einem Gestein besteht das Problem, das Gestein vollständig aufzuschliessen, ohne die Stickstoff-Verbindungen dabei zu verändern oder zu verlieren.

Bei dem zuerst entwickelten Verfahren des alkalischen Schmelzaufschlusses im abgeschlossenen System zeigte sich im Verlauf der Versuche, dass dabei ein Teil des NH_3–N zu NO_3^- oxydiert wird. Das Verfahren gestattet also nur die Bestimmung des Gesamt-N ohne Unterscheidung zwischen ammoniakalischem und Nitrat-Stickstoff. Es sei hier trotzdem beschrieben, denn es schliesst Gesteine und Minerale

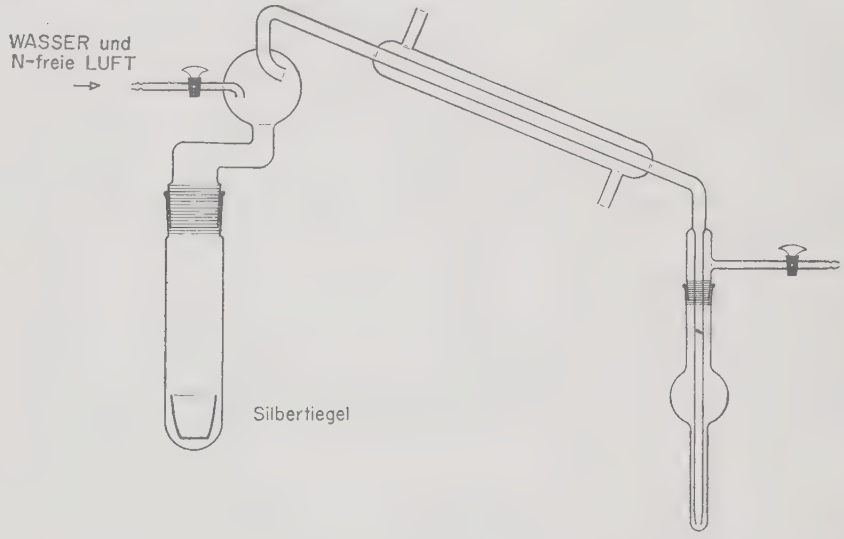

Abb. 1. Glasapparatur für die Gesamt-N Bestimmung. NaOH-Aufschluss des Gesteins in einem Silbertiegel und Destillation des NH_3 in die Vorlage rechts.

vollständig auf und ist deshalb für die Gesamt-N Bestimmung in Gesteinen besser geeignet als das für organische Stoffe entwickelte Kjeldahl-Verfahren. Es hat ausserdem den Vorzug, mit wenigen Chemikalien auszukommen, wodurch der Blindwert niedrig gehalten werden kann.

A. *Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs*

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Man gibt in einen kleinen Silbertiegel 6 g NaOH in Plätzchenform und darauf etwa 0,5 g des Gesteinspulvers. Der Tiegel wird in ein Rohr aus Supremax, oder besser Quarzglas gestellt und das Rohr an die Destillationsapparatur angeschlossen. Dann wird das Rohr langsam von unten erhitzt. Dazu verwendet man zweckmässig einen Elektrobrenner, da ein Bunsenbrenner sich schlechter regulieren lässt und vor allem Stickstoff-Verbindungen abgibt, so dass ein sauberes Arbeiten nicht möglich ist. Sobald das NaOH zu schmelzen beginnt, hält man es auf der erreichten Temperatur, bis alles Gesteinspulver von der Schmelze aufgenommen ist. Erhitzt man nämlich zu schnell, so bleibt ein Teil des Pulvers auf der dünnflüssigen NaOH-Schmelze liegen, ohne von ihr aufgenommen zu werden. Nach Beendigung der Blasenbildung steigert man allmählich die Temperatur und hält 30 min in dünnflüssigem Zustand. Danach lässt man abkühlen.

Während des Aufschlusses bilden sich im oberen kälteren Teil der Destillationsapparatur Tropfen von kondensiertem Wasser. Der Destillationsaufsatz ist deshalb so geformt, dass diese Tropfen möglichst nicht in das heisse Rohr zurücklaufen, sondern in dem etwas abwärts geneigten

Knie unter dem Tropfenfänger hängen bleiben. Andererseits ist dieser untere Tropfenfänger so klein, dass später bei der Destillation hier kein NH_3 zurückgehalten werden kann, denn grössere Tropfen fliessen jetzt vollständig in das Destillationsrohr zurück.

Beim Abkühlen lässt man über den Hahn im Tropfenfänger Luft einströmen, die mit H_2SO_4 und NaOH NH_3- und HNO_3-frei gewaschen wurde. Wenn der Tiegel kalt ist, gibt man über den gleichen Hahn 10 ml Wasser zum Lösen des Schmelzkuchens zu und kocht etwa eine Stunde. Dabei wird die Wärmezufuhr so geregelt, dass noch nichts überdestilliert. Danach entfernt man den Tiegel und spült ihn gut in das Destillationsrohr ab.

In der alkalischen Lösung liegt jetzt ein Teil des Stickstoffs als NO_3^- vor, infolge der Oxydation während des Aufschlusses. Man gibt deshalb 0,2 g gepulverte Devarda-Legierung zu, um dieses NO_3^- wieder zu NH_3 zu reduzieren. Dann wird die Flüssigkeit in die Vorlage überdestilliert. In dieser Vorlage befinden sich von Anfang an 5 ml 0,02 N H_2SO_4. Damit beim Aufschluss kein NH_3 mit der entweichenden Luft verloren geht, taucht das Destillationsrohr 5 cm tief in die mit der Säure gefüllte Verlängerung der Vorlage ein. Die Vorlage fasst 25 ml und hat eine Eichmarke, so dass die Lösung hierin gleich ohne Umgiessen mit Nesslers Reagenz versetzt werden kann. Die Masse sind so gewählt, dass man die Vorlagen bequem in einem üblichen Reagenzglas-Ständer transportieren kann.

B. *Bestimmung des* NH_3— *und* NO_3^-–N

Um nun sowohl NH_3 als auch NO_3 im Gestein bestimmen zu können, musste ein Verfahren gefunden werden, dass diese Verbindungen beim Aufschluss nicht verändert. Nichtoxydierende Schmelzaufschlüsse wie z.B. Borax zerstören das NH_3 durch ihre zu hohe Temperatur. Es blieb als niedrigtemperierter Aufschluss nur der Flusssäure-Aufschluss.

Der normale HF-Aufschluss im Platintiegel kann nicht angewendet werden, weil dabei zusammen mit HF auch HNO_3 verdampfen würde. Man könnte diese Schwierigkeit durch Verwendung einer Platin-Destillationsapparatur umgehen. Da eine solche nicht zur Verfügung stand, wurde ein anderer Weg beschritten.

Der HF-Aufschluss wird in einer verschlossenen Polyäthylenflasche bei 90°C durchgeführt. Danach wird die Lösung noch in der Polyäthylenflasche mit NaOH neutralisiert und alkalisch gemacht, in ein Duran-Rohr überführt, und an der Destillationsapparatur nach Abb. 1 das NH_3 abdestilliert. Danach gibt man Devarda-Legierung zu und destilliert das vorhandene NO_3^- ebenfalls als NH_3 ab.

Die Vorversuche mit bekannten Mengen NH_3 und NO_3^- in künstlichen Gesteinsmischungen ergaben, dass damit tatsächlich eine getrennte Bestimmung von Ammonium und Nitrat-Stickstoff möglich ist. Störend ist dabei nur der Niederschlag von SiO_2, NaF und Metallhydroxyden, der sich beim Neutralisieren der Aufschlusslösung bildet. Man muss deshalb zur Erzielung genauer Resultate das NH_3 zweimal bis fast zur Trockne abdestillieren, den Niederschlag abfiltrieren und danach erst durch Zugabe von Devarda-Legierung das NO_3 bestimmen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass man mehrere Aufschlüsse nebeneinander in einem Wasserbad machen kann, sie nicht zu beaufsichtigen braucht, und die fertigen Aufschlüsse in den Flaschen längere Zeit stehen bleiben können, bis sie weiterverarbeitet werden. Es eignet sich deshalb gut für Serienbestimmungen. Das Verfahren gestaltet sich im einzelnen wie folgt:

In eine Polyäthylenflasche von 30 ml Inhalt gibt man das Gesteinspulver (etwa 0,5 g), 1 ml 3 N HCl und 4 ml 40% ige HF. Man drückt die Flasche etwas zusammen und schliesst sie erst dann, damit sie später beim Erwärmen nicht platzt. Man schüttelt gut durch und stellt die Flasche in ein Wasserbad von 90°C. Nach 4 Stunden lässt man abkühlen, verdünnt die Aufschlusslösung mit Wasser auf 15 ml und neutralisiert durch Zugeben von 4 g festem NaOH in kleinen Portionen. Dann überführt man die Lösung in einen kleinen Kolben und destilliert an einem Destillationsapparat nach Art der Abb. 1 bis fast zur Trockne. Nach Zugeben von 10 ml Wasser wird die Destillation wiederholt. Danach nimmt man den Rest mit 5 ml Wasser auf,

verrührt gut und filtriert durch eine Glasfritte (*G*3) ab. Man spült mit 2 Mal 2 ml ca. 1 N NaOH gut nach. Bei Vorversuchen zeigte sich, dass der grösste Teil des vorhandenen NO_3^- erst beim ersten Waschen des Rückstandes in das Filtrat gelangt. Das Filtrat wird wieder in den Duran-Kolben überführt und nach Zugeben von 0,2 g Devarda-Legierung das entstehende NH_3 abdestilliert. Diese Destillation wird ebenfalls wiederholt.

In der Vorlage ist nun das NH_3 als NH_4^+ aufgefangen und kann bestimmt werden. Wegen der geringen Mengen wurde die kolorimetrische Bestimmung mit Nesslers Reagenz gewählt.

Es wurden mehrere Rezepte für Nesslers Reagenz ausprobiert und schliesslich das von Gotta und Seehoff (1942) angegebene angewendet. Es wird so zubereitet:

Eine Lösung von 100 g rotem HgJ_2 und 80 g KJ in 100 ml Wasser wird mit einer Lösung von 200 g NaOH in 900 ml Wasser versetzt.

Man lässt diese Lösung vier Wochen im Dunkeln stehen und nimmt dann zum Gebrauch kleine Mengen ab, die man durch Zentrifugieren vom ausgefallenen Niederschlag abtrennt. Das so erhaltene Reagenz ist gut beständig und auch später nach dem gleichen Rezept angefertigte Lösungen ergaben unter den gleichen Bedingungen stets die gleiche Extinktion.

In der Destillationsvorlage füllt man bis zur 25 ml-Marke auf, gibt dann aus einer Pipette genau 0,7 ml Nesslers Reagenz zu und schüttelt wieder um. Die gelbe Färbung entwickelt sich erst langsam und nimmt allmählich zu. Die Messung der Extinktion muss deshalb eine bestimmte Zeitspanne nach der Zugabe des Reagenz erfolgen. Aus praktischen Erwägungen wurden 30 min gewählt, man kann, besonders bei höheren Konzentrationen (über 2 μg/ml) auch eher messen, man muss nur die gleiche Zeit wie bei Aufnahme der Eichkurve einhalten.

Mit Lösungen von NH_4Cl, die die gleiche Menge H_2SO_4 enthielten wie die Destillationsvorlagen, wurden Eichkurven aufgenommen. Als Kolorimeter diente das Spektralphotometer PM Q II von Zeiss. Nach eingehenden Vorversuchen wurde als Messwellenlänge 425 mμ ausgesucht. Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt zwar bei kleineren Wellenlängen (unter 400 mμ), aber dort wird die Eigenabsorption des Nesslerschen Reagenz zu stark wirksam und beeinträchtigt die Genauigkeit der Messung. Die Darstellung der Extinktion gegen die Konzentration ergab gerade Linien, nur unterhalb 0,1 μg/ml wird die Kurve etwas gebogen und schlechter reproduzierbar. Deshalb setzt man am besten bei sehr geringen NH_3-Gehalten vorher etwas NH_3 zu, um in den geraden Teil der Kurve zu gelangen.

Störungen der NH_3-Bestimmung können durch Sulfid-Ionen hervorgerufen werden, die ebenfalls eine gelbe Färbung mit Nesslers Reagenz ergeben. Diese Störung kann hier nicht auftreten, da Sulfid-Ionen bei der alkalischen Destillation des Aufschlusses nicht mit ins Destillat gelangen.

Die Genauigkeit der beschriebenen Methoden hängt vor allem von sauberem Arbeiten ab. Notwendig sind dazu: ein NH_3-freies Labor, Vermeidung von Gas-Bunsenbrennern, p.a.-Chemikalien mit möglichst konstantem Blindwert.

Das NH_3- und NO_3^--freie Wasser wird am besten mit einer kleinen Ionenaustauscheranlage aus destilliertem Wasser hergestellt. Man schaltet zwei Austauscherröhren mit einem Kationen- und einem Anionenaustauscher hintereinander und lässt das Wasser langsam hindurchlaufen. Gegenüber der Destillation hat man den Vorteil, dass man NH_3- und NO_3^--freies Wasser in einem praktisch wartungsfreien Arbeitsgang erhält.

Bei Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln und etwas Routine war es möglich, den Blindwert auf 5 μg NH_3–N pro Aufschluss zu halten. Der mittlere Fehler der NH_3-Bestimmung lag bei 10%, bei Werten unterhalb 10 g/t bei ± 1 g/t.

Die Nitrat-Bestimmung, die also über die Reduktion zu NH_3 erfolgte, war nicht so genau möglich. Unterhalb 5 g NO_3^-–N/t ergaben sich keine reproduzierbaren Werte, bei höheren Gehalten liegt der Fehler bei 25%.

Es gibt zwar wesentlich empfindlichere Methoden der Nitrat-Bestimmung, aber ihre Anwendung stösst in Gesteinen auf grosse Schwierigkeiten. Ausprobiert wurde das sehr empfindliche Verfahren von Mullin und Riley (1955), das bis herunter auf 1 μg/l anwendbar ist. Wenn man aus 1 g Gestein 10 ml Aufschlusslösung erhält, könnte man also noch 0,01 g/t bestimmen. Bei diesem Verfahren wird das Nitrat mit Hydrazin zu Nitrit reduziert und das Nitrit-Ion kolorimetrisch mit Naphthylamin und Sulfanilsäure bestimmt. Dabei stören SiO_3^- und verschiedene Kationen. Deshalb wurden die Kationen mit einem Ionenaustauscher entfernt, und es wurden Eichkurven für verschiedene SiO_3^--Gehalte der Aufschlusslösung

aufgenommen. Es ergaben sich aber keine reproduzierbaren Resultate. Ausserdem besteht der grundsätzliche Nachteil, dass durch mehrfaches Filtrieren oder sonstige weitere Verarbeitung der Lösungen Verunreinigungen oder Verluste an Nitrat entstehen können, die die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens illusorisch machen.

Bei den folgenden Analysen wurde fast nur das Flusssäure-Verfahren angewendet, nur einige nicht mit HF aufschliessbare Minerale wie Turmalin und Graphit wurden mit dem NaOH-Verfahren aufgeschlossen. Auch einige Gesamt-N-Bestimmungen an Sedimenten wurden damit durchgeführt. Die folgende Tabelle zeigt zum Vergleich die mit beiden Verfahren gefundenen Werte bei einigen Gesteinen:

	NaOH-Aufschluss	HF-Aufschluss	
	Gesamt-N (g/t)	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
Granit, Königskopf 4	5	4	—
Basalt, Gahrenberg	26	28	—
Gabbro, Radautal	25	26	—
Aaregranit	4	4	—
Feldspat v. Caracol	35	34	—

Die Übereinstimmung ist gut. Bei beiden Aufschlussverfahren wird etwa im Gestein vorhandener Nitrid-Stickstoff in Ammonium überführt und zusammen mit dem NH_3 bestimmt.

3. Der N-Gehalt magmatischer Gesteine

Stickstoff-Verbindungen sind als organische Produkte auf der Erdoberfläche relativ häufig, man muss deshalb bei der Auswahl der Proben darauf achten, dass sie möglichst frisch sind. Am vorteilhaftesten wären deshalb für die Untersuchung Gesteine aus Bohrungen oder Bergwerksaufschlüssen. Leider war es in Hinsicht auf eine möglichst breite Grundlage der Untersuchung nicht möglich, nur solche Gesteinsproben zu verwenden, zum Teil lagen die Proben auch schon gemahlen in der Sammlung des Mineralogischen Instituts vor. Um möglichst einheitliche Ergebnisse zu erhalten, wurde deshalb in allen magmatischen Gesteinen neben dem Gesamt-NH_3 das auswaschbare NH_3 bestimmt. Die analysenfein gemahlene Probe wurde mit Wasser (0,01 N an HCl) 30 min geschüttelt, das Waschwasser durch ein Membranfilter abfiltriert, zweimal nachgewaschen und im Waschwasser nach dem angegebenen Destillationsverfahren NH_3 bestimmt. Auf diese Art werden allerdings nicht nur N-Verunreinigungen entfernt, sondern auch primär vorhandene lösliche N-Verbindungen mit herausgelöst.

Im folgenden wird also bei jedem Gestein angegeben der Gesamt–Ammonium–Stickstoff, der Gesamt Nitrat-Stickstoff und als Differenz zwischen Gesamt-NH_3 und auswaschbarem NH_3 der nichtauswaschbare Ammonium–Stickstoff. Nur in einigen Fällen, in denen die Differenz relativ klein und damit zu ungenau wurde, wurde der nichtauswaschbare NH_3–N direkt an der gleichen Probe bestimmt, die auch zur Bestimmung des auswaschbaren NH_3 diente. Das auswaschbare Nitrat wurde nicht bestimmt, da in keinem magmatischen Gestein NO_3^- gefunden wurde. In der Spalte NO_3–N bedeutet der Strich jedesmal, dass der Gehalt unter 5 g/t liegt.

Die untersuchten Proben stammen zum grössten Teil aus der geochemischen Sammlung des Göttinger Mineralogischen Instituts. Einige Durchschnittsmischungen wurden von Noll (1934) und Von Engelhardt (1936) angefertigt, die Zusammensetzung ist bei diesen Autoren angegeben. Viele Original-Proben wurden mir

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nicht-auswasch-barer NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
1. Granit, Wurmberg Braunlage Harz Durchschnittsmischung 1–6.	24	14	—
2. Granit, Königskopf Braunlage Harz.	17	7	—
3. Granit, Schierke Harz.	8	8	—
4. Granit, Okertal Harz, 5. Fabrik.	11	6	—
5. Granit, Hammergranit Bornholm.	6	0	—
6. Granit, Eklara Provinz Gujarat NW-Indien (Probe Köster (1956) Nr. 105).	22	20	—
7. Granit, Carlsbad Postneubau.	24	17	—
8. Granit, Aaregranit Gurtnellen Schweiz.	4	0	—
9. Granit, Mauthausener, bei Dornach Österreich.	27	23	—
10. Granit, (Hornblendegranit) Teufelsberg Odenwald.	16	8	—
11. Granit, Schluchsee Schwarzwald.	22	10	—
12. Granit, Westerley Rhode-Island U.S.A. (U.S. Geol. Survey Probe G–1).	8	6	—
13. Granit, Grimstad Norwegen.	12	10	—
14. Granit, Grafversforsbolag Schweden.	13	10	—
15. Porphyrischer Granit, Strehlen Schlesien.	34	9	—
16. Durchschnittsmischung von 14 deutschen Graniten (Noll, 1934).	31	19	—
17. 13 deutsche Granite.	28	18	—
18. Lithionit–Granit Eibenstock Sachsen.	66	27	—
19. Granodiorit, Andlau Vogesen Frankreich.	8	5	—
20. Granodiorit, Andlau-Nord Vogesen.	6	4	—
21. Granodiorit, Andlau-Süd Vogesen.	19	19	—
22. Granodiorit, Aber Ildut, NE Brest, Frankreich.	6	4	—
23. Granodiorit, Schönbach Lausitz.	30	26	—
24. Granodiorit, Ulsberg Norwegen.	18	9	—
25. Granodiorit, Opdal Norwegen.	17	15	—
26. Quarzdiorit (Tonalit), Adamello Südtirol.	25	15	—
27. Quarz–Glimmer–Diorit, Rossbach Odenwald.	31	22	—
28. Durchschnittsmischung von 24 Greisen (Erzgebirge und Umgebung) von Engelhardt (1936).	16	0	—
29. Rhyolith, Kemencepatak, Tokayer Gebirge Ungarn.	23	2	—
30. Liparit, Hrafntinnusker Island, Sigvaldason (1959) Probe SL–1.	20	0	—
31. Liparit, Moskardshnjukal Island, Sigvaldason (1958) Probe M–1.	37	30	—
32. Liparit, Eisenbach Ungarn.	119	43	—
33. Durchschnittsmischung von 14 Lipariten, St. Pietro und St. Antioco Italien.	15	10	—
34. Obsidian, Rouche Rosse Lipari Italien.	13	11	—
35. Obsidian, Lavastrom der Fossa-Vulcano Italien.	12	7	—
36. Durchschnittsmischung von 8 Obsidianen, von Engelhardt (1936).	5	5	—

auch freundlicherweise von den Mitarbeitern des Instituts zur Verfügung gestellt.

Von fast allen Proben wurden Doppelbestimmungen ausgeführt und der Mittelwert angegeben.

A. Saure Gesteine

Der Ammonium-Gehalt der untersuchten Granite liegt in der Grössenordnung zwischen 5 und 30 g/t. Der auswaschbare Anteil schwankt in ähnlichen Bereichen, aber nur bei zwei Graniten mit besonders niedrigem Gesamt-NH_3 (Nr. 5 und 8) ist er gleich dem Gesamt–NH_3. Die Mischung von 14 deutschen Graniten (Noll) hat einen etwas höheren Gehalt als der Durchschnitt der anderen untersuchten Granite. Das liegt wahrscheinlich daran, dass an dieser Mischung aplitische und teilweise vergreisente Granittypen besonders stark beteiligt sind (Koritnig, 1951), so dass in diesen Gesteinen mit der stärkeren Beteiligung der leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas auch NH_3 angereichert sein kann. Das zeigt auch die Analyse des in dieser Mischung enthaltenen Lithionit-Granits vom Eibenstock, der mit 66 g NH_3–N/t einen besonders hohen Gehalt aufweist. Dieser Granit ist nach Teuscher (1936) autometamorph verändert unter stärkerer Beteiligung der leichtflüchtigen Bestandteile. Wenn man dies Gestein rechnerisch von der Mischung der 14 deutschen Granite abzieht, erhält man mit 28 g NH_3–N/t für die restlichen 13 Granite einen etwas niedrigeren und besseren Wert (Nr. 17).

Auch die Werte für den Granit des Wurmberges und Königskopfes aus dem Randgebiet des Brockengranits liegen mit 24 und 17 g/t etwas hoch, und deutlich höher als der mehr im Kern gelegene Granit von Schierke mit 8 g/t. Es ist das vielleicht auf eine Anreicherung der leichtflüchtigen Bestandteile im Randgebiet des Plutons zurückzuführen. Dafür spricht auch, dass im Schierker Granit kein NH_3 auswaschbar ist, während im Granit vom Wurmberg und Königskopf rund die Hälfte des NH_3 auswaschbar ist.

Um die Variationsbreite des NH_3-Gehaltes innerhalb eines Bruches zu untersuchen, wurden die von Degenhardt (1957) am Wurmberg und Königskopf genommenen und von Niemann (1958) bearbeiteten Proben analysiert.

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nicht-auswaschbarer NH_3–N (g/t)
37. Granit, Wurmberg Probe 1.	13	4
38. Granit, Wurmberg Probe 2.	9	3
39. Granit, Wurmberg Probe 3.	22	13
40. Granit, Wurmberg Probe 4.	21	8
41. Granit, Wurmberg Probe 5.	35	24
42. Granit, Wurmberg Probe 6.	44	31
43. Granit, Königskopf Probe 1.	31	15
44. Granit, Königskopf Probe 2.	21	13
45. Granit, Königskopf Probe 3.	12	0
46. Granit, Königskopf Probe 4.	4	0

Es zeigt sich, dass der NH_3-Gehalt stark schwankt. Die Proben wurden in laufender Reihenfolge von Westen nach Osten im Bruch entnommen und es ist auffällig, dass der NH_3-Gehalt beim Wurmberg-Granit von 1 bis 6 zunimmt, beim Königskopf von 1 bis 3 stetig abnimmt. Nun liegt beim Wurmberg-Bruch der Ostrand mit Probe 6 und dem höchsten NH_3-Gehalt am nächsten zum Sediment-Kontakt des Granits, beim Königskopf der Westrand mit dem ebenfalls höchsten Gehalt in Probe 1, siehe Abb. 2. Es ergibt sich hier also eine Zunahme des NH_3-

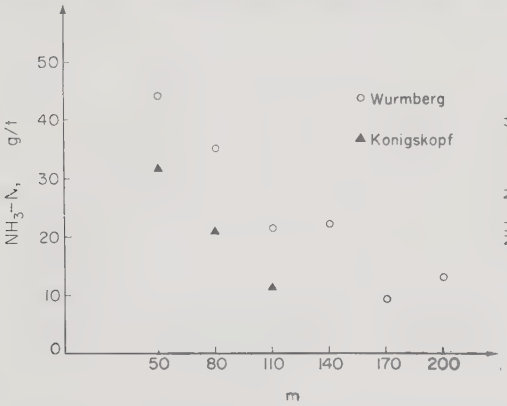

Abb. 2. Der NH_3–N-Gehalt des Granits vom Wurmberg und vom Königskopf in Abhängigkeit von der Entfernung vom Granitkontakt.

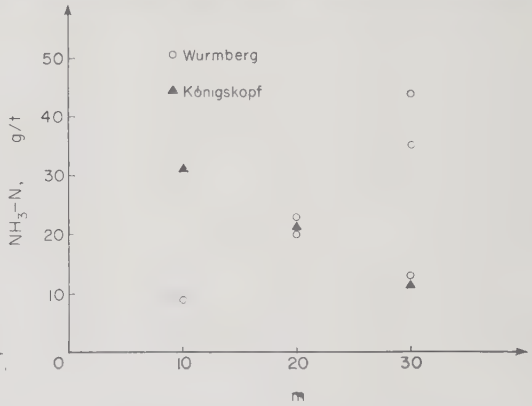

Abb. 3. Der NH_3–N-Gehalt des Granits vom Wurmberg und vom Königskopf in Abhängigkeit von der Entfernung von der heutigen Oberfläche.

Gehaltes mit Annäherung an den Rand des Granitplutons. Zur Erklärung kann man eine Anreicherung der leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas in der Randzone annehmen oder eine Zufuhr aus den umgebenden Sedimenten.

Möglich wäre auch eine sekundäre Anreicherung von NH_3 durch von oben eindringende vadose Wässer, also eine Zunahme des NH_3-Gehaltes mit der Annäherung an die heutige Oberfläche des Granits. Dies kann aber beim Wurmberg-Granit ausgeschlossen werden. Die Proben wurden aus verschiedenen Höhen entnommen, und Abb. 3 zeigt, dass ein Zusammenhang des NH_3-Gehalts mit der Entfernung von der Oberfläche nicht besteht. Anders beim Königskopf-Granit, hier enthält die am höchsten entnommene Probe das meiste NH_3. Bei einer Zufuhr von oben müsste das NH_3 aber als auswaschbares NH_3 erscheinen. Die Analysen zeigen aber, dass vor allem das nichtauswaschbare NH_3 von 3 bis 1 zunimmt, so dass auch hier eine sekundäre Beeinflussung durch Oberflächenwässer auszuschliessen ist.

Die wenigen untersuchten Granodiorite liegen mit ihren NH_3-Gehalten im gleichen Bereich wie die Granite. Die drei untersuchten Liparite liegen etwas höher, aber die Durchschnittsmischung der 14 Liparite (Nr. 32) hat mit 15 g/t wieder einen niedrigeren Wert. Der Liparit von Eisenbach (Nr. 32) zeigt mit 119 g/t einen extrem hohen Gehalt, eine mögliche Erklärung dafür folgt später im Zusammenhang mit dem ebenfalls auffallenden Wert des Trachyts vom Drachenfels.

Die Analysen der Obsidiane zeigen sehr geringe NH_3-Werte. Auffallend gering ist auch der Gehalt der 24 Greisen mit 16 g/t, die vollständig auswaschbar sind.

Für die Bildung eines Durchschnittswertes wurden die Analysen vom Wurm-

berg, Königskopf, Schierke und Oker-Granit zusammengefasst zum Brockengranit mit 19 g/t Gesamt-NH_3, 11 g/t nicht auswaschbarem Granodiorits zum Mittelwert von 11 g/t Gesamt-NH_3 und 9 g/t nicht auswaschbarem NH_3. Der Lithionit—Granit vom Eibenstock wurde nicht berücksichtigt und die Mischung der 13 deutschen Granite wegen ihrer weiter vorn erörterten Abnormität nur mit halbem Gewicht, also der Anzahl 7. Für die untersuchten Granodiorite wurde kein besonderer Durchschnittswert gebildet, weil nur wenige analysiert wurden, und ihr NH_3-Gehalt im gleichen Bereich wie der der Granite liegt. Ebenso wurden Rhyolithe, Liparite und Obsidiane als saure Ergussgesteine zu einem Durchschnittswert zusammengefasst.

(a) Tiefengesteine: 12 Granite (23 Einzelbestimmungen), 5 Granodiorite, 2 Quarzdiorite, Mischung von 13 deutschen Graniten: 21 g/t Gesamt-NH_3–N, 13 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N.

(b) Ergussgesteine: 1 Rhyolith, 2 Liparite, 2 Obsidiane, Mischung von 14 Lipariten und von 8 Obsidianen: 12 g/t Gesamt-NH_3–N, 8 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N.

B. *Intermediäre Gesteine*

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nicht-auswasch-barer NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
Alkalibetont			
47. Syenit, Zischewitz Dresden.	33	17	—
48. Durchschnittsmischung von 22 Nephelin-Syeniten, von Engelhardt (1936).	9	5	—
49. Durchschnittsmischung von 10 deutschen Phonolithen, von Engelhardt (1936).	37	25	—
50. Durchschnittsmischung von 14 böhmischen Phonolithen, von Engelhardt (1936).	43	21	—
51. Nosean–Phonolith, Kempenich Eifel.	13	12	—
52. Nosean–Phonolith, Schellkopf bei Brenk Eifel.	2	2	—
53. Phonolith, Hohentwiel Singen.	16	7	—
54. Phonolithischer Trachyt, Hülsberg bei Wirges Unterwesterwald.	12	8	—
55. Trachyt, Drachenfels Siebengebirge.	102	66	—
56. Trachyt, Wölferlingen Westerwald.	8	5	—
57. Trachyt, Hahn bei Selters Westerwald.	6	3	—
58. Trachyt, Monte Lentia Italien.	20	10	—
Kalkbetont			
59. Diorit, Leuthenberg Bayern.	17	15	—
60. Diorit, Neuntelstein Vogesen.	17	13	—
61. Hornblende–Diorit, Schriesheim Odenwald.	44	37	—
62. Augit–Andesit, Tokay Ungarn.	144	0	—
63. Pyroxen–Andesit, Sababurg Reinhardswald.	27	0	—
64. Durchschnittsmischung von 14 Andesiten, Methana Griechenland, von Engelhardt (1936).	26	7	—
65. Diabas-Porphyrit (Andesit), Mathias-Schmidt-Berg St. Andreasberg Harz.	170	141	—

Auch hier liegen die NH_3-Gehalte in den gleichen Grössenordnungen wie vorher. Die Durchschnittsmischungen der deutschen und böhmischen Phonolithe enthalten mit 37 und 43 g/t relativ viel NH_3, die beiden Einzelbestimmungen liegen bei nur 13 und 2 g/t (Nr. 51, 52). Die untersuchten Trachyte enthalten nur sehr wenig NH_3, mit Ausnahme des Trachyts vom Drachenfels, der mit 102 g/t eine Grössenordnung höher liegt. Den gleichen hohen Gehalt zeigt auch der Liparit von Eisenbach (Nr. 32). Von beiden Gesteinen wurden zur Überprüfung dieser Werte frische Handstücke neu gemahlen und die gleichen hohen Gehalte gefunden, so dass es sich nicht um Verunreinigungen handeln kann. Koritnig (1951) hat diese Gesteine auf Fluor untersucht und gerade in diesen beiden bei der Aufstellung der Fluor-Bilanz für 80% des gefundenen Fluor keinen Fluorträger im Gestein gefunden. Er nahm deshalb an, dass diese Ergussgesteine schnell abgekühlt sind und nur unvollständig entgasen konnten. Er konnte diese Annahme durch den Nachweis von vielen kleinen Einschlüssen im mikroskopischen Bild unterstützen. Es liegt deshalb nahe, auch den hohen NH_3-Gehalt auf unvollständige Entgasung des Gesteins zu zurückzuführen ist.

Auch die kalkbetonten intermediären Gesteine bleiben bis auf zwei im Rahmen der bisher gefundenen Werte. Der Hornblende–Diorit von Schriesheim hat mit 44 g/t einen relativ hohen NH_3-Gehalt, es liegt das wahrscheinlich daran, dass das Gestein stark sekundär verändert ist (Salomon und Nowomejski, 1905). Noch höher ist der Gehalt des Augit–Andesits von Tokay, er enthält 144 g NH_3–N/t, die vollständig auswaschbar sind. Wahrscheinlich handelt es sich hier ähnlich wie vorher um unvollständige Entgasung.

Auch der Diabas–Porphyrit (Andesit) vom Mathias-Schmidt-Berg hat einen auffallend hohen NH_3-Gehalt: 170 g NH_3-N/t. Nach den Untersuchungen von Mattiat (1958) ist der Diabas konkordant in Tonschieferlagen eingebettet und wahrscheinlich in diese Tonschiefer intrudiert worden. Ausserdem ist er sekundär hydrothermal verändert, er führt Einsprenglinge von stark serizitisiertem Albit und kleine bläschenförmige Hohlräume, die mit Chlorit gefüllt sind. Der hohe NH_3-Gehalt kann danach durch eine spätere hydrothermale oder pneumatolytische NH_3-Zufuhr erklärt werden. Oder er stammt aus den umgebenden Tonschiefern. Da nur ein geringer Teil des NH_3 auswaschbar ist, müsste er schon in einem frühen Stadium der Porphyritgenese oder der sekundären Überprägung eingedrungen sein, im Sinne einer positiven Transvaporisation nach Szádeczky-Kardoss (1960).

Mittelwerte der intermediären Gesteine

(a) Alkalibetonte: 1 Syenit, 3 Phonolithe, 5 Trachyte, je eine Mischung von 22 Nephelin-Syeniten, 10 deutschen und 14 böhmischen Phonolithen: 22 g/t Gesamt-NH_3–N, 13 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N.

(b) Kalkbetonte: 3 Diorite, 2 Andesite, Mischung von 14 Andesiten: 24 g/t Gesamt-NH_3–N, 10 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N.

Die NH_3-Gehalte der untersuchten Basalte liegen zwischen 0 und 68 g/t. Den Schwankungsbereich innerhalb eines Vorkommens zeigen die beiden Proben vom Backenberg mit 68 und 34 g/t (Nr. 74 und 75). Nach Wedepohl (1954) handelt es sich bei diesem Basalt um ein spätes Differentiat eines basaltischen Magmas mit

C. *Basische Gesteine*

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nichtauswaschbarer NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
66. Olivinbasalt, Dransberg bei Dransfeld, Süd-Niedersachsen.	9	6	—
67. Olivinbasalt, untere Sohle der Bramburg bei Adelebsen, Niedersachsen.	14	12	—
68. Olivinbasalt, Steinberg bei Barlissen, Süd-Niedersachsen.	12	9	—
69. Olivinbasalt, Steinberg bei Meensen, Süd-Niedersachsen.	14	7	—
70. Basalt, Gufudalur Island, SIGVALDASON (1959) Probe BB–1.	19	10	—
71. Basalt, Brennisteinstindur Island, SIGVALDASON (1959) Probe SB–1.	35	20	—
72. Basalt-Tuff, Ahrensberg, Habichtswald Hessen.	25	11	—
73. Trachydoleritischer Olivinbasalt, Gahrenberg Reinhardswald, Hessen.	28	9	—
74. Trachydoleritischer Olivinbasalt, Backenberg bei Güntersen, Süd-Niedersachsen, WEDEPOHL (1954) Probe 4.	68	34	—
75. Trachydoleritischer Olivinbasalt, wie Nr. 74, Probe 5.	34	21	—
76. Olivin–Nephelin–Melilithit, Hochbohl bei Owen, Schwäbische Alb.	20	14	—
77. Olivin–Nephelin–Melilithit, Höwenegg, Schwäbische Alb.	2	0	—
78. Durchschnittsmischung von 9 indischen tholeiitischen Basalten, VON ENGELHARDT (1936).	49	19	—
79. Leucit–Nephelin–Tephrit, Niedermendig Eifel.	0	0	—
80. Leucit–Nephelin–Tephrit, Ettringer Feld Eifel.	5	5	—
81. Olivin–Nephelinit, Druseltal bei Kassel.	36	29	—
82. Olivin–Nephelinit, Mühlenberg Eifel.	4	1	—
83. Leucit–Basanit, Vulcanello Italien.	239	163	—
84. Diabas, Centerville Fairfax U.S.A. (U.S. Geol. Survey Standard Probe W–1).	14	10	—
85. Diabas, Wallenstein, Hauptgrünsteinzug des Rheinischen Schiefergebirges, VENZLAFF (1957) Probe 259.	40	27	—
86. Diabas, östlich von Remblinghausen, wie Nr. 85.	47	29	—
87. Diabas, Hennetalsperre bei Meschede, Rheinisches Schiefergebirge, VENZLAFF (1957) Probe 24643.	36	26	—
88. Diabas, südlich Heringhausen bei Bestwig, Rheinisches Schiefergebirge, VENZLAFF (1957) Probe 24623.	37	26	—
89. Diabas, Wäschegrund bei Andreasberg, Harz.	42	30	—
90. Diabas-Tuff, Langelsheim Harz.	13	8	—
91. Paläopikrit, Eckenberg bei Mornshausen, Hessen.	14	5	—
92. Gabbro, Durchschnittsmischung Harzburg Harz.	26	26	—
93. Durchschnittsmischung von 11 deutschen Gabbros, NOLL (1934).	11	11	—

höherem Alkali- und Wassergehalt. Dadurch lässt sich wahrscheinlich auch der hohe NH_3-Gehalt dieses Basalts erklären.

Der NH_3-Gehalt der Diabase liegt in der gleichen Grössenordnung wie der der Basalte, im Mittel ist er aber etwas höher. Das hängt wahrscheinlich mit dem höheren Alter und der längeren Geschichte der Diabase im Vergleich mit den Basalten zusammen.

Der rezente Leucit-Basanit von Vulcanello enthält besonders viel NH_3, das man vielleicht wieder durch unvollständige Entgasung erklären kann.

Der Gehalt der 11 deutschen Gabbros ist mit 11 g/t niedrig. Sowohl in dieser Mischung als auch im Gabbro von Harzburg ist der gesamte NH_3-Gehalt nicht-auswaschbar.

D. *Der Nitrat-Gehalt*

In keinem der untersuchten Gesteine konnte Nitrat gefunden werden. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Befunden von Rayleigh (1939), der ebenfalls kein Nitrat im Gestein nachweisen konnte.

Das Oxydationspotential der Reaktion NH_3/NO_3^- liegt im Bereich zwischen pH 5 und pH 9 zwischen 0,5 und 0,2 V, während das Potential der Reaktion Fe^{2+}/Fe^{3+} im gleichen pH-Bereich bei 0 und −0,3 V liegt (Normalpotentiale, aus Mason, 1959). Das heisst, NO_3^- wird hier durch Fe^{2+} zu NH_3 reduziert. Ebenso wird wahrscheinlich im Magma Nitrat-Stickstoff, falls er vorhanden ist, durch das stets vorkommende Fe^{2+} zu Ammonium reduziert.

E. *Mittelwerte der Magmatischen Gesteiene*

	Gesamt-NH_3–N (g/t)		Mittlere Abweichung vom Mittelwert	Nichtauswaschbarer NH_3–N (g/t)
1. Saure Tiefengesteine (Granite, Granodiorite, Quarzdiorite).	21	16	9	13
2. Saure Ergussgesteine (Rhyolithe, Liparite, Obsidiane).	12		5	8
3. Intermediäre alkalibetonte Tiefengesteine (Syenite).	10	22	(1)	6
4. Intermediäre alkalibetonte Ergussgesteine (Trachyte, Phonolithe).	34		13	19
5. Intermediäre kalkbetonte Tiefengesteine (Diorite).	23	24	9	20
6. Intermediäre kalkbetonte Ergussgesteine (Andesite).	26		(0)	7
7. Basische Tiefengesteine (Gabbro).	12	18	(4)	12
8. Basische Ergussgesteine (Basalte usw., Diabase).	21		15	11

Man ersieht aus der Tabelle der Mittelwerte der untersuchten Gesteine, dass die maximalen Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen den Faktor 2 erreichen. Irgend eine Gruppierung nach Tiefen- und Ergussgesteinen oder alkali- gegen

kalkbetonte Gesteine ergibt sich nicht. Die angegebene mittlere Abweichung vom Mittelwert des Gesamt-NH_3 zeigt auch, dass aus den Unterschieden zwischen den einzelnen Gruppen keinerlei Schlussfolgerungen zu ziehen sind, da die Abweichungen innerhalb einer Gruppe gewöhnlich grösser sind als die Unterschiede zwischen den Gruppen. Die in Klammern gesetzten besonders kleinen mittleren Abweichungen werden durch die Analyse von Durchschnittsmischungen vorgetäuscht.

Die Durchschnittswerte und die Einzelanalysen zeigen, dass im allgemeinen nur etwa die Hälfte des vorhandenen NH_3 auswaschbar ist. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei vorwiegend um wasserlösliches NH_3 aus Einschlüssen und von Korngrenzen handelt und nicht um sekundäre Verunreinigungen, denn dann müsste der Anteil des auswaschbaren NH_3 stärker streuen.

Ebenso kann es sich bei dem bestimmten auswaschbaren NH_3 in den Proben, die schon längere Zeit gemahlen im Mineralogischen Institut vorhanden waren, nicht um Laborverunreinigungen handeln, denn bei den Analysen ergaben die Doppelbestimmungen der Proben, die aus verschiedenen Tiefen der Flasche entnommen wurden, stets den gleichen NH_3-Gehalt.

4. Der N-Gehalt von Mineralen

Angesichts der Leichtflüchtigkeit des NH_3 und den vielen Möglichkeiten der Verunreinigung mit NH_3 erschien es nicht sinnvoll, die verschiedensten Minerale mit meistens nicht genauer bekanntem Fundpunkt auf NH_3 zu untersuchen. Es wurde daher bewusst auf eine vollständige Auswahl von Mineralen verzichtet. Stattdessen wurden die wichtigsten gesteinsbildenden Minerale aus frischen Gesteinen unter dem Stereo-Mikroskop ausgelesen, um durch direkten Vergleich von zusammen entstandenen Mineralen etwas über die Verteilung des NH_3 aussagen zu können.

Die Minerale des Granits von Schluchsee, des Weinsberger Granits und des Granodiorits von Andlau wurden mir freundlicherweise von Herrn Goguel zur Verfügung gestellt.

Ausserdem wurden zum Vergleich mit den Gesteinen einige Minerale aus pegmatitischen Vorkommen untersucht.

Die ausgelesenen Minerale wurden vor dem Mahlen in der Korngrösse von etwa 0,5 bis 1 mm gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Bei vielen Gesteinen ist daher der aus dem Anteil der einzelnen Minerale errechnete NH_3-Gehalt gleich dem nicht auswaschbaren NH_3-Gehalt, der im Gestein bestimmt wurde. Man kann daraus schliessen, dass das auswaschbare NH_3 vorwiegend auf Korngrenzen und im Intergranularfilm sitzt.

41 Granit, Wurmberg Probe 6 44 g/t Gesamt-NH_3–N, 31 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
94. Quarz	31	24	7,5
95. Plagioklas	32	48	15,4
96. Orthoklas	34	25	8,5
97. Biotit	3	112	3,4
			35

14 Granit, Grafversforsbolag 13 g/t Gesamt-NH_3–N, 10 g/t nicht auswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
98. Quarz	30	0	0
99. Plagioklas	30	25	7,5
100. Orthoklas	30	16	4,8
101. Biotit	10	30	3,0
			15

13 Granit, Grimstad 12 g/t Gesamt-NH_3–N, 10 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
102. Quarz	30	10	3,0
103. Feldspat	65	12	7,8
104. Biotit	5	24	1,2
			12

11 Granit, Schluchsee 22 g/t Gesamt-NH_3–N, 10 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
105. Quarz	35	7	2,5
106. Plagioklas	30	19	5,7
107. Orthoklas	30	10	3,0
108. Biotit	5	22	1,1
			12

Granit, Weinsberger Dornach, Österreich NH_3–N n.b.

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
109. Quarz	22	2	0,4
110. Feldspat	62	40	25,0
111. Biotit	13	34	4,5
			30

19 Granodiorit, Andlau 8 g/t Gesamt-NH_3–N, 5 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
112. Quarz	25	5	1,2
113. Plagioklas	45	3	1,4
114. Orthoklas	16	3	0,5
115. Biotit	13	10	1,3
			4

Granodiorit, aber Ildut 6 g/t Gesamt-NH_3–N, 4 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N, 22 NE Brest, Finistère Frankreich

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
116. Quarz	15	0	0
117. Plagioklas	45	3	1,3
118. Orthoklas	20	7	1,4
119. Biotit	20	10	2,0
			5

23 Granodiorit, Lausitz 30 g/t Gesamt-NH_3–N, 26 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
120. Quarz	31	24	7,5
121. Feldspat	52	19	10,0
122. Biotit	17	53	9,0
			27

Turmalin–Quarz–Orthoklas–Pegmatit, NH_3–N n.b.

	NH_3–N (g/t)
123. Quarz	27
124. Orthoklas	57
125. Turmalin	60

Pegmatit, Malsburg bei Kandern, Schwarzwald, NH_3–N n.b.		Muskovit-Pegmatit, Spessart, NH_3–N n.b.	
	NH_3–N (g/t)		NH_3–N (g/t)
126. Quarz	5	129. Quarz	22
127. Plagioklas	19	130. Kalifeldspat	125
128. Orthoklas	13	131. Muskovit	44

Einzelne Minerale	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
132. Quarz, aus Pegmatit, Spittal, Kärnten.	21	—
133. Adular, Kluftmineral, Schweiz.	17	—
134. Orthoklas, Tröstau, Fichtelgebirge.	12	—
135. Kalifeldspat, Granit Lengenfeld, Sachsen.	15	—
136. Kalifeldspat aus Pegmatit, Caracol Minas Geraes, Brasilien.	34	—
137. Feldspat, Laven, Norwegen.	19	—
138. Feldspat, aus Granit Wildenau, Sachsen.	2	—
139. Sanidin, Serra d'Agua de Pan, Azoren.	9	—
140. Sanidin, aus Trachyt Drachenfels.	19	—
141. Labradorfels, Auelandsfjord, Norwegen.	12	—
142. Nephelin, Langesundfjord, Norwegen.	18	—
143. Biotit, Miask Ilmengebirge.	58	—
144. Biotit, östl. Kristiania Norwegen.	27	—
145. Biotit, Bodenmais, Bayerischer Wald.	19	—
146. Biotit, Arendal Norwegen.	10	—
147. Muskovit, Bamle Norwegen.	25	—
148. Muskovit, Lenkersmühle, Oberpfalz.	66	—
149. Muskovit, Spittal Kärnten.	105	—
150. Pyrophyllit, Westana-Grube, Schonen.	41	—
151. Chlorit, Chester, Vermont U.S.A.	40	—
152. Talk, Zillertal, Österreich.	22	—
153. Analcim aus Geode, Duingen Hils (sedimentär).	15	8

Beim Vergleich der Granite und Granodiorite sieht man, dass fast immer der Biotit das meiste NH_3 enthält. Besonders hoch ist der Gehalt im Biotit des Wurmberger Granits: 112 g/t (Nr. 97). In diesem Granit ist der Biotit teilweise chloritisiert und der Plagioklas serizitisiert (Niemann, 1958). Da diese beiden Minerale im Gestein den höchsten NH_3-Gehalt aufweisen, kann man annehmen, dass bei der spätmagmatischen Veränderung des Gesteins auch eine NH_3-Zufuhr erfolgte.

Die pegmatitischen Biotite enthalten zum Teil weniger NH_3 als die Biotite der Granite (Nr. 145, 146). Noch höher als der Gehalt der Biotite ist der der untersuchten Muskovite. Die Feldspäte enthalten weniger NH_3, und zwar die Plagioklase gewöhnlich mehr als die Orthoklase. Es handelt sich hier aber immer um mehr oder weniger serizitisierte Plagioklase, so dass der höhere NH_3-Gehalt wahrscheinlich auf den Serizit zurückzuführen ist. Um zu entscheiden, ob auch frische Plagioklase mehr NH_3 enthalten als die Orthoklase, wurde der Granodiorit von Finistère ausgesucht (Nr. 116–119). Tatsächlich ist hier der Gehalt des Plagioklases niedriger als der des Orthoklases. Der Gesamt-Gehalt ist hier allerdings relativ gering.

Der Quarz enthält fast immer an wenigsten NH_3, in zwei Gesteinen gar keins (Nr. 98 und 116), er kann aber auch bis zu 27 g/t enthalten (Nr. 123).

Es folgen einige intermediäre und basische Gesteine:

59 Diorit, Neuntelstein
17 g/t Gesamt-NH_3–N

	NH_3–N (g/t)
155. Plagioklas	30
156. Hornblende	12
157. Biotit	16

25 Granodiorit, Opdal
17 g/t Gesamt-NH_3–N

	NH_3–N (g/t)
158. Plagioklas	23
159. schwarze Hornblende	17
160. grüne Hornblende	42

65 Basalt, Dransberg 9 g/t Gesamt-NH_3–N,
6 g/t nichtauswaschbarer NH_3–N

	%	NH_3–N (g/t)	Anteil (g/t)
161. Plagioklas	45	20	9,0
162. Pyroxen	35	11	3,8
163. Olivin	20	0	0
			13

Einzelne Minerale	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
164. Hornblende, Kragerö, Norwegen.	15	—
165. Diallag, Kreta.	8	—
166. Bronzit, Peterlestein, b. Kupferberg, Bayern.	20	—
167. Bronzit, Kraubath, Steiermark.	9	—
168. Augit, Firmenich Eifel.	13	—
169. Diopsid, Rocca nera, Piemont.	17	—
170. Olivin, Hirzstein bei Kassel	25	—
171. Epidot, Salzburg.	3	—
172. Prehnit aus Gang in Diabas Nr. 91.	5	—
173. Calcit aus Gang in Diabas Nr. 91.	12	—
174. Ilmenit.	13	—
175. Chromit, Konzentrat, Radusa.	12	—

Im Diorit von Neuntelstein enthält der Plagioklas das meiste NH_3, der Biotit kommt erst an zweiter Stelle, an letzter Stelle steht die Hornblende. Im Granodiorit von Opdal ist es ähnlich, der Plagioklas enthält mehr NH_3 als die schwarze primäre Hornblende. Die grüne Hornblende, die hier mit 42 g/t das meiste NH_3 enthält, ist sekundär gebildet worden (Goldtschmidt 1916), so dass man auch hier eine sekundäre NH_3-Zufuhr annehmen kann.

Der Basalt vom Dransberg wurde mit einem Magnetscheider (Frantz Isodynamic Magnetic Separator) in seine Mineralbestandteile zerlegt. Der Olivin enthält als Erstausscheidung kein NH_3, der Pyroxen als zweite Ausscheidung 11 g/t und der Plagioklas als späteste Ausscheidung 20 g/t. Die anderen untersuchten Pyroxene und Hornblenden enthalten ähnliche NH_3-Mengen wie die aus den Gesteinen abgetrennten. Der Olivin vom Hirzstein (Nr. 170) zeigt, dass ein Olivin auch NH_3 enthalten kann.

Nitrat wurde in keinem der magmatischen Minerale gefunden. Nur der im Sediment gebildete Analcim aus einer Geode im Wealden-Ton von Duingen/Hils (Nr. 153) enthält etwas Nitrat-Stickstoff.

Mittelwerte der Minerale	NH_3–N (g/t)
1. Pyroxen (6)	11
2. Quarz (12)	13
3. Hornblende (3)	15
4. Orthoklas (12)	18
5. Plagioklas, teilweise serizitisiert (12)	22
6. Biotit (13)	33
7. Muskovit (4)	60

Die Mittelwerte der untersuchten Minerale ergeben im wesentlichen das gleiche Bild wie es innerhalb der einzelnen Gesteine ersichtlich wurde. Den höchsten NH_3-Gehalt haben Muskovit und Biotit mit 60 und 33 g/t, es folgen die Feldspäte mit rund 20 g/t. Am wenigsten NH_3 enthalten Hornblende, Quarz und Pyroxen. Man sieht aber, dass die Unterschiede zwischen den Mineralen nur gering sind und die Schwankungsbereiche sich überschneiden. Zum Beispiel enthält der Quarz aus dem Granit vom Wurmberg mit 24 g/t mehr NH_3 als der Biotit von Arendal mit 10 g/t. Deshalb unterscheiden sich auch die verschiedenen Gesteinsarten trotz verschiedener Mineralzusammensetzung nur wenig im NH_3-Gehalt.

Zum Vergleich mit den gesteinsbildenden Mineralen wurden noch einige Zeolithe als spätmagmatische Produkte untersucht. Mit der stärkeren Beteiligung der leichtflüchtigen Bestandteile sollte auch der NH_3-Gehalt zunehmen.

	NH_3–N (g/t)
176. Heulandit, Fassa-Tal, Tirol.	370
177. Natrolith, Eikarholmen Norwegen.	22
178. Natrolith, auf Phonolith Hohentwiel.	26
179. Natrolith, Stempel Marburg.	27
180. Chabasit aus Druse, Granit Königskopf Harz.	60

Tatsächlich sind die untersuchten Zeolithe relativ NH_3-reich, besonders der Heulandit aus dem Fassatal. Aber auch die anderen Zeolithe enthalten mehr NH_3 als die durchschnittlichen magmatischen Gesteine. Besonders deutlich wird das beim Vergleich des Chabasits aus einer Druse im Königskopf–Granit: 60 g/t, mit dem Königskopf–Granit selbst: 17 g/t (Nr. 2), und beim Vergleich des Nathroliths vom Phonolith des Hohentwiel: 26 g/t und dem Phonolith vom gleichen Handstück: 16 g/t (Nr. 53).

Zum Schluss seien noch einige vulkanische Produkte aufgeführt:

Vulkanische	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
181. Exhalationsprodukte, Wismutglanz u. anderes, nördl. Kraterrand Vulcano.	48	—
182. Schlammvulkan, Vulcano.	52	—
183. Schwefel, Kraterboden Vulcano.	460	—
184. Vulkanische Exhalationsprodukte, Na_2SO_4 und anderes, Vulcano.	47	—

Sie enthalten alle mehr oder weniger NH_3.

5. Der N-Gehalt von zersetzten und verwitterten Gesteinen

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nichtauswaschbarer NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
185. Brocken-Granit, stark verwittert südlich Torfhaus, Harz.	48	20	—
Liparite von Moskardshnjukar, Island, Orig. Mat. Sigvaldason (1958):			
31. Probe M–1, frisch, H_2O^+: 2,38%, H_2O^-: 1,28%.	37	30	—
186. Probe M–6, H_2O^+ 1,37% H_2O^- 1,37%.	41	26	—
187. Probe M–7, H_2O^+ 0,41% H_2O^- 2,32%.	56	21	—
Zersetzte Basalte, Orig. Material Bolter (1961):			
67. Basalt, Bramburg, frisch.	14	12	—
188. Basalt, Bramburg, v. oben zersetzt.	13	11	—
189. Basalt, Bramburg, gr. Zersatztrichter.	8	n.b.	—
190. Basalt, Backenberg, frisch.	26	n.b.	—
191. Basalt, zersetzte Rinde v. Nr. 190.	35	n.b.	—
192. Basalt, Backenberg, zers. Rinde v. Spalten.	21	n.b.	—
193. Basalt, Steinberg, frisch, Probe 18.	5	4	—
194. Basalt, Steinberg, etwas zersetzt, 19.	6	5	—
195. Basalt, Steinberg, zersetzt, 20.	13	10	—
196. Basalt, Steinberg, stark zersetzt, 21.	2	0	—
197. Basalt, Steinberg, Sandkontakt.	4	n.b.	—
Liparit von Hrafntinnusker, Island, Orig. Mat. Sigvaldason (1959):			
30. Probe SL–1, frisch.	20	10	—
198. Probe SL–2, durch Fumarole zersetzt.	47	21	—

Bei der Verwitterung von magmatischen Gesteinen kann der NH_3-Gehalt durch Zufuhr organischer Zersetzungsprodukte zunehmen. So erklärt sich der erhöhte Gehalt einer oberflächlich gelegenen, verwitterten Probe des Brockengranits: 48 g/t, frisch enthält er nur 19 g/t.

Andererseits kann auch eine NH_3-Zufuhr bei hydrothermaler Zersetzung des Gesteins stattfinden, wie die isländischen Liparite von Moskardshnjukar zeigen. Nach den Untersuchungen von Sigvaldason (1958) sind die Proben M–6 und M–7 gegenüber dem primären Gestein M–1 durch eine hydrothermale Nachphase verändert worden. Dabei ist vor allem die Glasbasis des Gesteins (M–1: 27%) auskristallisiert. Bei dieser Veränderung hat der Gesamt-NH_3-Gehalt zugenommen, aber nur durch Zunahme des auswaschbaren NH_3, denn das nichtauswaschbare NH_3 nimmt gleichzeitig ab. Das primär vorhandene NH_3 ist also zum Teil herausgelöst worden und zusammen mit etwas zugeführtem NH_3 in lockerer gebundener Form im Gestein zurückgeblieben. Einen ähnlichen Verlauf zeigt der Wasser-Gehalt der Proben: das H_2O^+ nimmt ab, während das H_2O^- zunimmt.

Auch im Liparit von Hrafntinnusker, der durch eine Fumarole zersetzt wurde (Sigvaldason, 1959), nimmt der NH_3-Gehalt zu.

Bei der Zersetzung von Basalten (Orig. Mat. Bolter, 1961) ergeben sich nur geringe Verschiebungen im NH_3-Gehalt. Die zersetzte Rinde enthält im allgemeinen etwas mehr NH_3 als das darunter liegende frische Gestein (Nr. 191, Nr. 193–196). Nur in der äussersten, stark ausgewaschenen Schicht nimmt auch das NH_3 wieder ab (Nr. 196).

Als Produkte intensiver Verwitterung wurden einige Bauxite untersucht:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
199. Bauxit, Eplémy, Ungarn.	100	—
200. Bauxit, Stangenrod bei Grimberg, Vogelsberg.	238	5
201. Bauxit, Arkansas, "granitischer Typ".	238	5
202. Bauxit, Südfrankreich, Durchschnitt von 1000 t Gestein.	20	—
203. Bauxit, Gant, Ungarn, eisenarm.	74	—

Der NH_3-Gehalt der Bauxite kann nicht mehr auf das Primärgestein bezogen werden. Bei der Verwitterung hat sicher eine NH_3-Zufuhr stattgefunden, so dass z.B. der aus einem magmatischen Gestein entstandene Bauxit von Arkansas einen NH_3-Gehalt hat, wie ihn viele Sedimente aufweisen. Dafür spricht auch der Nitrat-Gehalt.

6. Die Herkunft des Stickstoffs in Magmatischen Gesteinen

Für die Herkunft des Stickstoffs in den magmatischen Gesteinen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

(1) Er ist ein primärer Bestandteil des Magmas.

(2) Er ist nach der Bildung des Gesteins sekundär eingewandert mit zirkulierenden vadosen Wässern, also oberflächlicher, organischer Herkunft.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen vor allem für die erste Möglichkeit:

(a) Der NH_3-Gehalt der feingemahlenen Gesteine ist nur zum Teil mit Wasser auswaschbar. Sekundär eingedrungenes NH_3 könnte nur zwischen den Mineralkörnern sitzen, und müsste mit Wasser herausgelöst werden können.

Weiter vorn wurde schon dargelegt, dass auch das auswaschbare NH_3 wahrscheinlich nicht aus später eingedrungenen Verwitterungslösungen stammt, sondern vorwiegend aus spätmagmatischen hydrothermalen Zufuhren. An mehreren Beispielen konnte gezeigt werden, dass eine solche Zufuhr anzunehmen ist: am Granit vom Wurmberg, dem Granodiorit von Opdal und den isländischen Lipariten. Auch aus der Verteilung des NH_3 in den Proben vom Königskopf und Wurmberg, die im Gesteinsverband verschieden weit von der Erdoberfläche entfernt lagen, liess sich schliessen, dass eine Beeinflussung von oben unwahrscheinlich ist.

(b) Das NH_3 im Gestein verhält sich in vielen Fällen so, wie man es von einem leichtflüchtigen Bestandteil des Magmas erwarten würde: Anreicherung in spätmagmatisch veränderten Gesteinen wie dem Granit vom Wurmberg, dem Lithionit-Granit vom Eibenstock, in nicht vollständig entgasten Gesteinen wie dem Trachyt vom Drachenfels und dem Liparit von Eisenbach, in spätmagmatischen Bildungen wie den Zeolithen.

Dabei bleibt noch die Frage offen, ob das Magma seinen Stickstoff-Gehalt vielleicht aufgenommenen Sedimentgesteinen und organischem Material verdankt.

Diese Ansicht hat bereits Delesse (1860) vertreten. In einer sehr gründlichen Arbeit über den N-Gehalt von organischen Substanzen, geschichteten und ungeschichteten Gesteinen, kommt er zu dem Ergebnis, dass der N-Gehalt des Granits und anderer Gesteine nicht auf sekundäre Durchtränkung mit oberflächlichen Wässern zurückzuführen ist, sondern dass er primär in den Gesteinen enthalten ist. Seine Herkunft erklärt er aber hypothetisch aus organischem Material, das in der Tiefe bei der Bildung des Gesteins aufgenommen wurde.

Der erhöhte NH_3-Gehalt metamorpher Paragesteine (siehe Kapitel 9) zeigt, dass hier tatsächlich NH_3 aus dem Sediment übernommen wurde. Sicher können auch durch Granitisation von Sedimenten entstandene "magmatische" Gesteine noch Stickstoff aus dieser Quelle enthalten. Ebenso bestehen sicher alle Übergänge zu Magmen, die aus Nebengesteinen NH_3 aufgenommen haben. Aber das Vorkommen von NH_3 in praktisch allen magmatischen Gesteinen lässt vermuten, dass auch ein echtes, nicht hybrides Magma primär NH_3 enthält.

Man kann annehmen, dass das NH_3 sich im Magma als NH_3-Molekül, ähnlich wie es vom H_2O-Molekül bekannt ist, oder als NH_4^+-Ion löst.

Wenn eine eigene magmatische Gasphase auftritt, wird sich vor allem bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht mit N_2 und H_2 einstellen. Das Gleichgewicht zwischen N_2, H_2 und NH_3 wurde von Haber (1914) gemessen und berechnet:

Gleichgewichtskonzentrationen von NH_3 in %, für $H/N = 3$

	1 atm	100 atm	500 atm	1000 atm
200°C	15	81	—	98
600°C	0,05	2,4	17	31
1000°C	0,004	—	1	—

Bei Anwesenheit fremder Gase und vor allem in Wechselwirkung mit der flüssigen Phase des Magmas liegen die Verhältnisse sicher etwas anders, aber die allgemeine Tendenz wird wohl erhalten bleiben: Zunahme des N_2 bei steigender Temperatur und fallendem Druck. Man wird deshalb damit rechnen müssen, dass NH_3, das bei hoher Temperatur aus der magmatischen Lösung in die Gasphase entweicht, weitgehend zu N_2 und H_2 zerfällt, da sich hier das Gleichgewicht schnell einstellt.

7. Bindung des Stickstoffs im Gestein

Der als NH_3 im Gestein bestimmte Stickstoff kann als Ammonium-Verbindung oder als Nitrid im Gestein vorliegen. Zunächst soll das Vorkommen als Ammonium diskutiert werden.

Ammonium

Im wesentlichen gibt es für das Auftreten des NH_4^+ im Gestein drei Möglichkeiten: erstens als Ammonium-Mineral, zweitens in Flüssigkeitseinschlüssen oder im Intergranularfilm gelöst und drittens im Gitter anderer Minerale.

Ammonium-Minerale sind aus Gesteinen nicht bekannt geworden, und bei dem geringen NH_3-Gehalt ist ihr Auffinden auch nicht zu erwarten. Ausserdem sind die meisten Ammonium-Verbindungen leichtlöslich in Wasser und deshalb in den Gesteinen, die ja stets Wasser enthalten, nicht beständig.

Dagegen ist das Auftreten von NH_4^+-Ionen in Flüssigkeitseinschlüssen und im Intergranularfilm sehr wahrscheinlich. Als leichtflüchtiger Bestandteil des Magmas muss sich das NH_3 in den Restlösungen anreichern und kann so in die Minerale eingeschlossen werden. Ein Hinweis darauf ist die schon erwähnte Tatsache, dass etwa die Hälfte des NH_3 mit Wasser auswaschbar ist. Ebenso spricht dafür die relativ gleichmässige Verteilung des NH_3 auf saure, intermediäre und basische Gesteine, die keinen Zusammenhang mit dem Gesteinschemismus zeigt.

Das NH_4^+-Ion kann auch in fremden Mineralen Ionen mit ähnlichem Ionenradius ersetzen. NH_4^+ hat einen Radius von 1,43 Å (Goldtschmidt, 1954), in Gesteinen kommt als häufiges ähnliches Ion das K^+ vor mit einem Radius von 1,33 Å. Das NH_4^+ sollte also in Kaliumminerale wie Kalifeldspat und Glimmer eingebaut werden können. Ausserdem kann das NH_3 mit einem Radius von 1,84 Å wahrscheinlich auch H_2O mit 1,7 Å vertreten. Ein solcher Ersatz wurde von Hassel (1928) an Hexammin- und Pentamminaquo-Komplexsalzen nachgewiesen. Bei gesteinsbildenden Mineralen ist ein solcher Ersatz vor allem bei Tonmineralen mit H_2O-Schichten, wie Montmorillonit, Vermiculit und Halloysit, zu erwarten. Hier ist wahrscheinlich auch ein Ersatz von H_3O^+ ($r = 1{,}3$ Å) durch NH_4^+ möglich. So konnte Gruner (1939) in Vermiculit an Stelle der H_2O-Schichten NH_3 einführen, und er nimmt an, dass hier H_3O^+-Ionen durch NH_4^+ ersetzt wurden.

Ob tatsächlich Ammonium in einzelne Silikatgitter eingebaut werden kann, sollten Lösungsversuche an sehr fein gemahlenen Mineralen (2 Std. Kugelmühle) zeigen. Das Mineralpulver wurde zwei Stunden mit 0,01 N HCl geschüttelt und im Filtrat NH_3 bestimmt.

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Auswaschbarer NH_3–N (g/t)	(%)
129. Quarz aus Pegmatit.	22	22	100
123. Quarz aus Turmalin-Pegmatit.	27	23	85
136. Kalifeldspat, Caracol.	34	31	82
130. Feldspat aus Pegmatit, wie 129.	125	20	16
124. Orthoklas, wie 123.	57	18	32
104. Biotit aus Granit Grimstad.	24	16	67
122. Biotit aus Granodiorit Lausitz.	53	12	23
131. Muskovit aus Pegmatit wie 129.	44	14	32
150. Muskovit, Spittal.	105	57	54

Die Ergebnisse zeigen, dass dabei im Quarz praktisch alles NH_3 herausgelöst wird. Ebenso im Feldspat von Caracol. Dagegen ist im Feldspat 130 und im Orthoklas 124, im Biotit 122 und in den Muskoviten nur ein kleiner Teil des NH_3 auswaschbar. Man kann deshalb annehmen, dass zumindest in Feldspäte und Glimmer ein Einbau in das Gitter erfolgen kann.

Nitride

Bei dem hier angewendeten Aufschlussverfahren wird im Gestein etwa vorhandener Nitrid-Stickstoff quantitativ in NH_3 übergeführt und kann deshalb bei der Bestimmung nicht von primär vorhandenem NH_3 getrennt werden. Es gelang trotz längerer Bemühung nicht, ein Verfahren zur gesonderten Bestimmung des Nitrid-N auszuarbeiten.

Das Vorkommen von Nitriden in magmatischen Gesteinen ist immer wieder vermutet worden. Besonders Gautier, dessen Überlegungen in der Einleitung erwähnt wurden, hat ihr Auftreten als sicher angenommen. Diese Auffassung ist von späteren Autoren meistens übernommen worden, aber sicher nachgewiesen wurden sie bisher noch nicht.

Von den hier in Frage kommenden Nitriden sind besonders die des Al, B, Si und Ti thermisch sehr beständig. Die Beständigkeit gegen Wasserdampf ist weniger gut. AlN zersetzt sich bereits an der feuchten Luft zu Al_2O_3 und NH_3. BN wird erst bei Rotglut von Wasserdampf vollständig hydrolisiert.

Die Existenz von BN als Lieferant von Borsäure und NH_3 wurde für viele heisse Quellen in Italien angenommen, da in diesen Vorkommen eine gewisse Parallelität von Bor und Ammonium-Gehalt festgestellt wurde (Clarke, 1924). Demgegenüber konnte Zies (1929) im Tal der zehntausend Dämpfe in Alaska keinen Zusammenhang zwischen Bor- und Ammonium-Gehalt feststellen. Er führt den NH_3-Gehalt der Fumarolen auf die unterlagernden Sedimente oder die ehemalige Vegetation des Tals zurück.

Besonders beständig gegen die Einwirkung von Wasser sind das Titannitrid TiN und das Siliziumnitrid Si_3N_4. Wasserdampf wirkt erst bei sehr hoher Temperatur hydrolysierend. Beide Nitride wurden auch im Zusammenhang mit den Versuchen zur Ammoniak-Synthese künstlich dargestellt. Aus SiO_2 und N_2 lässt

sich aber Si_3N_4 nur bei sehr hohen Temperaturen (über 1400°C) und Anwendung eines starken Reduktionsmittels (Kohle) gewinnen. Beim Titan gelingt es schon aus TiO_2 und NH_3 ohne weiteres Reduktionsmittel bei 1000°C TiN herzustellen. Voraussetzung ist allerdings die Abwesenheit von Wasser. (Die Angaben über die Eigenschaften der Nitride stammen aus Moldenhauer (1920) und *Gmelins Handbuch*.

Das Titannitrid könnte also am ehesten von allen Nitriden im Magma und in magmatischen Gesteinen auftreten. In Abb. 4 ist der N-Gehalt einiger untersuchter

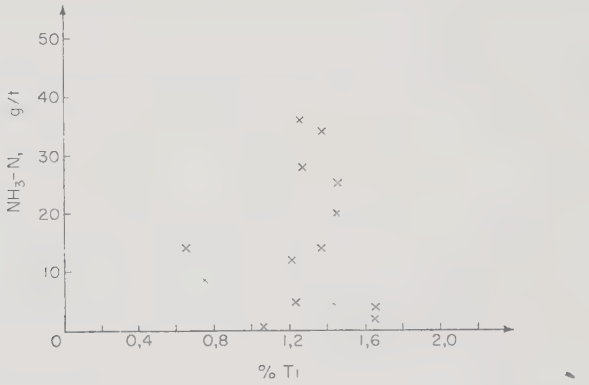

Abb. 4. Titan-Gehalt (nach Bestimmungen von Wedepohl) und NH_3–N-Gehalt einiger basischer Gesteine.

basischer Gesteine gegen den Titan-Gehalt (nach Bestimmungen von Wedepohl) aufgetragen. Ein Zusammenhang besteht nicht. Das spricht zwar nicht gegen das Vorkommen von TiN in diesen Gesteinen, aber auch nicht dafür.

In einem Meteoriten (steinmeteorit von Bustee) wurde von Bannister (1941) TiN als Mineral Osbornit gefunden. Es kommt dort in kleinen Kriställchen im Oldhamit (CaS) vor, also in einer stark reduzierten Phase. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich bei 600°C in TiO_2.

Die vorhandenen Daten über die Nitride zeigen, dass zwischen Nitriden und NH_3 ein Gleichgewicht besteht, dass sich bei Anwesenheit von genügend O_2 und H_2O in Richtung auf das Metalloxyd und NH_3 verschiebt und umgekehrt. Die Bildungswärmen der Oxyde sind bei den genannten Metallen stets grösser als die der Nitride (Van Arkel, 1949). Es ist deshalb möglich, dass in tieferen Schichten der Erdkruste (Granulit–Charnokit-Facies), wo wasser- und O_2-arme Gesteine auftreten (Mehnert, 1959), auch Nitride vorkommen, während in den höheren Schichten mit zunehmendem H_2O- und O_2-Gehalt mehr das NH_3 vorherrscht.

8. Der N-Gehalt von Sedimenten

Stickstoff-Bestimmungen an Sedimenten liegen schon in grösserer Zahl vor, zum Beispiel bei Trask (1939) und Emery (1960), Zusammenfassung bei Arrhenius (1950). Es handelt sich aber meistens um rezente Sedimente, so dass ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nur bedingt möglich ist.

Der NH_3- und NO_3 -Gehalt der Sedimente wurde nach der gleichen Methode wie bei den magmatischen Gesteinen mit dem Flusssäure-Aufschluss bestimmt. Es

handelt sich also nicht um Gesamt-N-Bestimmungen nach KJELDAHL, wie sie sonst gewöhnlich bei Sedimenten durchgeführt werden. Neben Ammonium- und Nitrat-Stickstoff können in Sedimenten auch noch Aminosäuren als Stickstoff-Träger vorhanden sein. ABELSON (1959) konnte in Sedimenten Alanin, Glutaminsäure, Glycin, Prolin, Leucin und Asparaginsäure nachweisen.

Nach SCHWAB und ABDERHALDEN (1924) werden diese Aminosäuren von Säuren und Laugen selbst bei längerer und konzentrierter Einwirkung kaum zerstört. Bei dem verwendeten HF-Aufschluss und anschliessender alkalischer Destillation wird ihr N-Gehalt also nicht mit erfasst.

Dagegen werden ihre Aminogruppen beim Schmelzen mit Alkalien quantitativ in NH_3 übergeführt.

In fossilen Sedimenten ist der Gehalt an diesen Aminosäuren aber wesentlich geringer als in rezenten. In einem oligozänen marinen Schlamm fand ABELSON (1959) neben 320 g Gesamt-N/t noch 0,51 μMol Aminosäuren/g. Das ergibt umgerechnet etwa 7 g N/t. Dieser geringe Anteil ist also neben den Gesamt-N zu vernachlässigen, so dass man die Summe des bestimmten NH_3–und NO_3^-– N praktisch dem Gesamt-N gleichsetzen kann. Eine Ausnahme machen allerdings die weiter unten besprochenen Kupferschiefer.

Zur Überprüfung wurden an einigen Durchschnitts-Mischungen neben dem NH_3– und NO_3^-–N noch der Gesamt-N mit dem NaOH-Schmelzaufschluss-Verfahren bestimmt:

	NaOH-Aufschluss Gesamt-N	HF-Aufschluss	
		NH_3–N (g/t)	NO_3–N
215a. 36 europ. paläozoische Tonschiefer.	1140	1190	—
267a. 17 Grauwacken.	210	220	—
293a. 11 Karbon-Sandsteine.	190	182	—
294a. 23 Buntsandsteine.	98	98	—
295a. 11 Kreidesandsteine.	45	40	—
309a. 32 Devon-Kalke.	105	98	5

Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bei einigen Serien von zusammengehörigen Proben wurde auch der C-Gehalt bestimmt, um zu sehen, wieweit ein Zusammenhang mit dem N-Gehalt besteht. Die C-Bestimmung erfolgte nach dem von CORRENS (1937) angegebenen Verfahren durch Oxydation des C mit H_2SO_4 und CrO_3 zu CO_2 und Bestimmung des CO_2 nach Absorption an Natronkalk.

Die untersuchten Tonschiefer zeigen die höchsten NH_3-Gehalte aller Gesteine, sie liegen zwischen 170 und 1200 g/t. Besonders hoch ist der Gehalt der 36 europäischen paläozoischen Tonschiefer (NOLL) mit 1190 g/t. Das liegt daran, dass für diese Mischung besonders bitumenreiche und völlig kalkfreie Proben ausgesucht wurden, der C-Gehalt beträgt 1,9%. Dagegen ist der Gehalt der ebenfalls bitumenreichen Kupferschiefer mit 338 und 575 g/t (Nr. 212, 213) auffallend gering.

A. *Tone und Tonschiefer*

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
204. Tonschiefer, eingelagert in Sandstein Rammelsberg, Harz Probe Görz 539, u-Devon.	580	—
205. Tonschiefer, wie 204, Probe Görz 455.	537	—
206. Wissenbacher Schiefer, Rammelsberg m-Devon, Harz.	410	—
207. Tentaculiten-Schiefer, m-Devon.	1050	—
208. Tonschiefer, Bramketal Harz, Kulm.	490	—
209. Tonschiefer, eingelagert in Grauwacke, Kulm, Gr. Steimkertal Harz, Pr. Mattiat II.	304	—
210. Tonschiefer-Flasern aus Grauwackebänken, Okertalsperre Harz, Pr. Mattiat V, Kulm.	600	—
211. Obere bunte Letten, Büdingen Wetterau Zechstein.	585	—
212. Kupferschiefer, Höllental Meissner.	338	—
213. Kupferschiefer, Fürstenstein b. Albungen Werra.	575	—
214. Tonschiefer, Waldenburg, Schlesien, Kulm.	575	—
215. 36 europäische paläozoische Tonschiefer Noll (1934).	1190	—
216. Röt-Ton, Hünstollen b. Göttingen.	156	10
217. Tonschiefer, gipsführend, Plesse b. Göttingen, Röt.	55	—
218. Bröckelschiefer, Hoher Meissner, Muschelkalk.	272	—
219. Tonschiefer, Manebach, Thüringen, Rotliegend.	640	—
220. Grüner Ton, Ziegelei Friedland b. Göttingen m-Keuper.	189	—
221. Roter Ton, Ziegelei Friedland m-Keuper.	202	—
222. Ton, Dobbertin Mecklenburg, Lias.	635	—
223. Grüner Eisenoolith, Echte am Harz, Lias.	485	—
224. Glaukonit-Ton, Bohrg. Jemmeritz 1, Kreide.	185	—
225. Glaukonit-Ton, Zieg. Lemke b. Bentheim, Kreide.	229	5
226. Ton, Gr. Almerode Hessen, Oligozän.	447	—
227. Ton, Ölbohrung Zistersdorf, Miozän.	311	12
228. Interglazialton, Northeim, Diluvium.	405	—
229. Löss, Fuchsberg b. Hedemünden Werra, Diluv.	169	—
230. Geschiebemergel, Stolteraa Warnemünde, Diluv.	158	—
231. Schlick, Watt Wilhelmshafen.	176	24
232. Illit, Morris Illinois Probe H–36.	404	—
233. Montmorillonit (Bentonit) Upton, Wyoming.	29	—
234. Nontronit von Basalt, Steinberg Meensen, Süd-Niedersachsen.	35	—

Es wurde deshalb bei beiden Kupferschiefern auch der Gesamt-N-Gehalt mit dem NaOH-Aufschluss-Verfahren bestimmt:

212a. Kupferschiefer, Höllental, 2100 g/t Gesamt-N.

213a. Kupferschiefer, Albungen, 2500 g/t Gesamt-N.

Hier sind also im Gegensatz zu den untersuchten Sediment-Durchschnittsproben noch grosse Mengen von organischen N-haltigen Stoffen vorhanden. Krejci-Graf (1935) hat am Vergleich von Gyttjen und Sapropelen gezeigt, dass in den Sapropelen durch die Sauerstoffarmut die organische Substanz besonders gut erhalten bleibt und der N-Gehalt daher hoch ist. Am Beispiel der Kupferschiefer zeigt sich, dass hier nicht nur der Gesamt-N-Gehalt hoch ist, sondern dass auch noch ein grosser Teil von unzerstörten N-haltigen organischen Verbindungen vorhanden ist. Dagegen

liegt in normalen Sedimenten der Stickstoff, auch wenn der Gehalt hoch ist wie bei den 36 europäischen Tonschiefern, praktisch nur noch als NH_3 vor.

Einige Tone enthalten auch geringe Mengen an Nitrat-Stickstoff. In Ziegelei-Tonen hat Wendehorst (1934) Nitrat nachgewiesen und in den Proben mit den höchsten Nitratgehalten im wässrigen Auszug des Tons 1 bis 94 g/t Nitrat-N bestimmt. Nitrat scheint vor allem in oberflächlich gelegenen Sedimenten enthalten zu sein, das zeigt der Gehalt des Wattenschlicks (Nr. 231) und die folgenden Tiefsee-Proben:

Roter Ton, Lamont Geological Observatory, Lamont-Station A 160 Nr. 7, Nordamerikanisches Becken des Atlantik 6,62 m Kern, 5300 m Tiefe:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
235. 0,5 m von oben.	336	20
236. 2 m von oben.	272	—
237. 3 m von oben.	268	—
238. 5 m von oben.	212	—
239. 6 m von oben.	248	—

In den tieferen Schichten kommt kein Nitrat mehr vor. Das steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass das Oxydationspotential der Meeressedimente mit der Entfernung von der Oberfläche sehr schnell abnimmt (Emery, 1960). Im ganzen Profil nimmt der N-Gehalt von oben nach unten etwas ab. Ein ähnliches Ergebnis erhielt Correns (1939) an Sedimenten des nördlichen atlantischen Ozeans: der Gehalt an organischer Substanz nahm im Durchschnitt der Proben mit zunehmender Tiefe ab. Emery (1960), der viele Proben vom Boden des Santa Catalina Basins vor der Küste von Kalifornien untersuchte, fand ebenfalls in den obersten Schichten geringe Mengen Nitrat-Stickstoff (unter 10 g/t) und eine Abnahme des Gesamt-N mit zunehmender Tiefe. Er erklärt dies durch die Annahme, dass während der Diagenese des Sediments Stickstoff entweicht.

Zum Vergleich mit den Tonen wurden einige Roterden und Böden untersucht:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
240. Roterde, Budelone Oberitalien Pr. 1.	238	20
241. Roterde, Budelone Oberitalien Pr. 2.	455	40
242. Oberflächenerde rot, Marmite Oberitalien.	404	28
243. Bodenprobe vom Gipfel der Bramburg.	520	51
244. Sand unter Humus, Sababurg Reinhardswald.	311	27
245. Humus, neben sehr alter Eiche Sababurg.	1800	200
246. Schwed. Waldboden, Skogsforsöksanstalten Stockholm.	7000	650

Die Roterden haben ähnliche NH_3-Gehalte wie die untersuchten Tone und Tonschiefer, sie enthalten aber alle auch relativ viel NO_3, rund 10% des NH_3-Gehaltes. Besonders hoch ist der NH_3- und NO_3-Gehalt in Humus und Waldboden.

Es folgen einige Salztone:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)	C (%)
247. Hauptlöser, Volkenroda, Thüringen	160	15	
248. Älterer Salzton, Volkenroda, Thüringen.	184	—	
249. Roter Salzton, Grube Niedersachsen, Wathlingen bei Hannover, 800 m-Sohle oberstes Hangendes.	33	7	0,51
250. Roter Salzton, wie 249, mittlere Schicht.	97	—	1,10
251. Roter Salzton, wie 249, Liegendes.	171	5	1,40
252. Jüngerer roter Salzton, Reyershausen b. Göttingen.	56	—	

Der NH_3-Gehalt der Salztone ist wesentlich geringer als der durchschnittliche Gehalt der Tonschiefer. Es liegt das wahrscheinlich zum Teil daran, dass die Salztone mit Salzen verdünnt sind, die nur wenig NH_3 enthalten. Innerhalb des roten Salztones von Wathlingen nimmt der NH_3-Gehalt von oben nach unten zu, ebenso der C-Gehalt, so dass der erhöhte NH_3-Gehalt der unteren Schicht wahrscheinlich auf einem höheren Gehalt an organischer Substanz beruht.

Die Salztone enthalten auch Nitrat-N. Schon 1909 hatten Biltz und Markus in den mittleren Salzton-Schichten von Stassfurt NO_3^- nachgewiesen und bestimmt, die Gehalte lagen zwischen 2 und 4 g/t. Biltz und Markus deuten dieses NO_3^- als Rest organischer Substanzen in diesen Schichten, denn gerade in den NO_3^--haltigen Tonlagen wurden auch Fossilien gefunden. Wetzel (1932) hält eine andere Erklärung für möglich: eine anorganische Bildung analog zu den rezenten Nitrat-Bildungen in Wüstengebieten. In diesen Gebieten soll aus Luft-Stickstoff infolge der hohen Luftionisation oder durch elektrische Entladungen NO_3^- gebildet werden können, das sich infolge des ariden, vegetationsfeindlichen Klimas im Boden ansammeln kann. Wetzel nimmt an, dass das Zechsteinmeer nach der Eindampfung von einer Decke eingewehten Staubes verhüllt wurde und kürzere Zeit ein arides Wüstenbecken bestand, wo sich auf diese Weise Nitrate bilden und erhalten konnten.

Interessant ist, dass der Röt-Ton vom Hünstollen, der auch Nitrat enthält, ebenfalls aus einer salinaren Facies stammt (Lippmann, 1956).

Im Meerwasser überwiegt, besonders in den tieferen Schichten, das NO_3 über das NH_3: 600 μg NO_3–N/l. gegenüber etwa 10 μg NH_3–N/l. Der geringe Gehalt der marinen Sedimente an NO_3 im Verhältnis zum NH_3 lässt sich durch zwei Faktoren erklären:

(1) Wie schon erwähnt durch die Abnahme des Oxydationspotentials in den tieferen Schichten der Sedimente, wodurch Nitrat zu NH_3 reduziert werden kann, und (2) dadurch, dass NO_3 im Gegensatz zu NH_3 von den Tonmineralen des Sediments nicht adsorptiv gebunden wird und mit den zirkulierenden Wässern leicht ausgewaschen werden kann (Süchting, 1949).

Es liegt deshalb nahe, den Nitrat-Gehalt der Salztone durch ein höheres Oxydationspotential nach der Ablagerung zu erklären. Sicher herrschten in dem salinaren Ablagerungsraum andere Lebensverhältnisse als in normalen Tonsedimenten, aber er war wahrscheinlich auch nicht frei von Leben. Darauf weist der relativ hohe C-Gehalt hin und der Befund von Flint und Gale (1958), die im

Schlamm eines Salzsees bestimmte Bakterien nachweisen konnten, so dass die organische Bildung von Nitrat möglich erscheint, das auch in tieferen Schichten durch die andersartigen chemischen Bedingungen erhalten blieb.

Um zu untersuchten, wieweit das NH_3 aus den Tonen auswaschbar ist, wurden einige Tone 2 Stunden mit 0,01 N HCl geschüttelt und im abfiltrierten Waschwasser das NH_3 bestimmt:

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Auswaschbarer NH_3–N (g/t)	%
216a. Röt-Ton Hünstollen.	156	22	14
220a. Grüner Ton Friedland.	189	107	57
221a. Roter Ton Friedland.	202	98	48
226a. Ton Gr. Almerode.	447	229	51
227a. Ton Ölbohrung Zistersdorf.	311	102	33

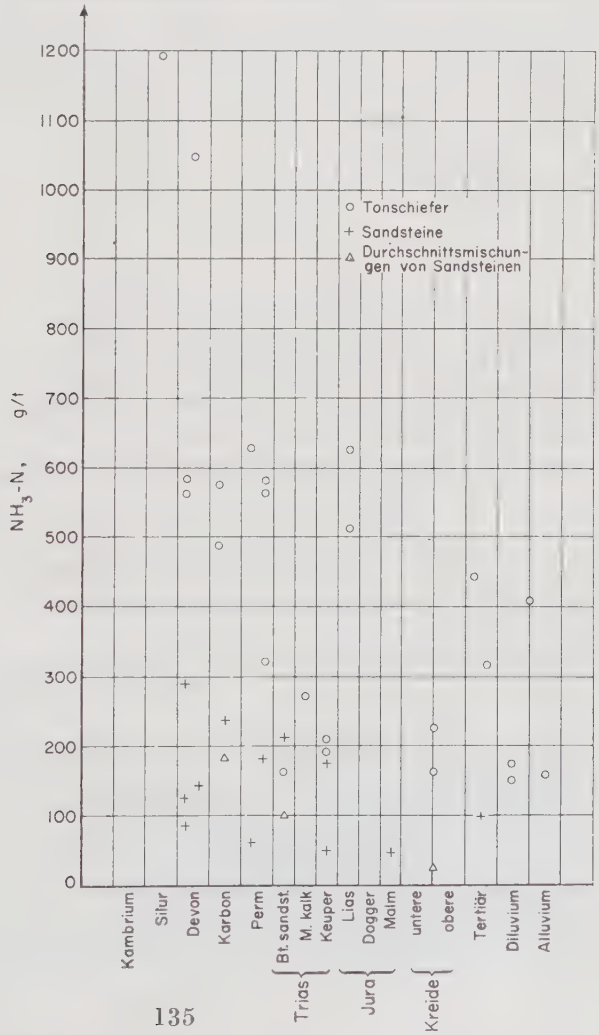

Abb. 5. Der NH_3–N-Gehalt der untersuchten Tonschiefer und Sandsteine in Abhängigkeit von ihrem geologischen Alter.

Man sieht, dass in allen Tonen nur ein Teil des NH_3 auswaschbar ist, der zwischen 14 und 57% schwankt, im Mittel sind es 40%.

Eine Darstellung der NH_3-Gehalte der Tone in Abhängigkeit von ihrem geologischen Alter zeigt Abb. 5. Die Verteilung der Punkte erweckt den Eindruck, als ob der NH_3-Gehalt mit dem Alter zunimmt. Für eine Bestätigung dieser Tendenz müssten aber noch mehr Proben untersucht werden.

Für die Bildung der Mittelwerte der Tone und Tonschiefer wurden die beiden Tonminerale nicht-sedimentärer Entstehung, der Nontronit von Klüften im Basalt (Nr. 234) und der Montmorillonit aus einem Bentonit (Nr. 233) nicht mit berücksichtigt. Ihre NH_3-Gehalte liegen mit 35 und 29 g/t im gleichen Bereich wie bei magmatischen Gesteinen. Als Mittelwerte ergeben sich für:

7 paläozoische Tonschiefer	582 g/t NH_3–N
18 postpaläozoische Tonschiefer	371
Mittel: 25 Tonschiefer	430 g/t NH_3–N

Daneben erscheint der Gehalt der Mischung von 36 europäischen paläozoischen Tonschiefern mit 1190 g/t (Nr. 214) ungewöhnlich hoch. Da diese Mischung mit ihrem hohen C-Gehalt von 1,9% auch petrographisch etwas abnorm erscheint, wurde sie nur mit der Anzahl 6 statt 36 berücksichtigt: Mittel von 25 Tonschiefern und Mischung von 36 europäischen paläozoischen Tonschiefern: 580 g/t NH_3–N.

B. *Sandsteine und Grauwacken*

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
253. Sandstein, Rammelsberg Harz, 455 m tief, u-Devon.	94	—
254. Sandstein, Rammelsberg Harz, 539 m tief, u-Devon.	135	—
255. Quarzit, Krebsberg b. Urbar, Hunsrück, u-Devon.	295	—
256. Kalksandstein, Vogelsluft Buchenau, Hessen, Devon.	140	—
257. Kohlensandstein, flözleer, Billmerich Westfalen, Karbon.	232	—
258. Sandstein, Bogental Bl. Nordhausen u-Rotliegend.	84	—
259. Zechstein-Konglomerat, Rückerode, Werra.	176	—
260. Unterer Buntsandstein, Freden Leine.	214	—
261. Saurier-Sandstein, Kunitz bei Jena, m-Buntsandstein.	23	—
262. Sandstein, Hänigsen bei Hannover, m-Keuper.	50	—
263. Kalkiger Sandstein, Wettbergen bei Hannover, Keuper.	189	—
264. Glaukonit-Sand, Weenzen Niedersachsen, Kreide.	191	—
265. Sandstein, Kaiserblick Deister, Wealden.	53	—
266. Mergeliger Sandstein, Hänigsen bei Hannover, Tertiär.	78	—
267. Durchschnittsmischung von 17 Grauwacken, von Engelhardt (1936).	220	—

Der NH_3-Gehalt der untersuchten psammitischen Gesteine liegt nur etwa halb so hoch wie der der Tonschiefer, er liegt zwischen 20 und 300 g/t. Besonders hoch ist der Gehalt der Mischung von 17 Grauwacken mit 220 g/t, das Mittel der Einzelbestimmungen von 24 Sandsteinen und Grauwacken liegt mit 135 g/t viel niedriger.

An Hand eines Profils von Sandsteinen aus dem Unterdevon des Harzes (Original-Material Görz (1961)) wurde untersucht, ob der NH_3-Gehalt bestimmten petro- graphischen Eigenschaften der Gesteine parallel geht.

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)	C (%)	C/N
268. 12 Intermedius–Schichten.	79	5	0,029	3,5
269. 11 Festenburger Schichten.	181	—	26	1,4
270. 10 Schalker Quarzit.	25	15	54	13,5
271. 9 Schalker Schichten.	118	—	20	1,7
272. 8 Nessigi–Schichten.	105	—	45	4,3
273. 7 Giengelsberger Schichten.	228	5	68	3,0
274. 7a Giengelsberger Tuff.	224	—	15	0,7
275. 6 Heiligenberger Grauwacke.	224	—	32	1,4
276. 5 Heiligenberger Tuff.	288	—	22	0,8
277. 4 Pfeifenweg–Schiefer.	177	—	26	1,5
278. 3 Pfeifenweg–Quarzit.	155	—	19	1,2
279. 2 Rauhflaser–Schiefer.	320	5	68	2,1
280. 1 Kinderbrunnen–Quarzit.	100	—	27	2,7

Abb. 6 zeigt den NH_3-Gehalt im Verlauf des Profils. Dazu wurde der Kalium-Gehalt der Gesteine (nach Bestimmungen von Görz, 1961) eingezeichnet. Man sieht, dass NH_3- und Kalium-Gehalt etwa parallel verlaufen. Als Kaliumträger ist in diesen Gesteins-proben nur Muskovit vorhanden (Görz, 1961), so dass dem

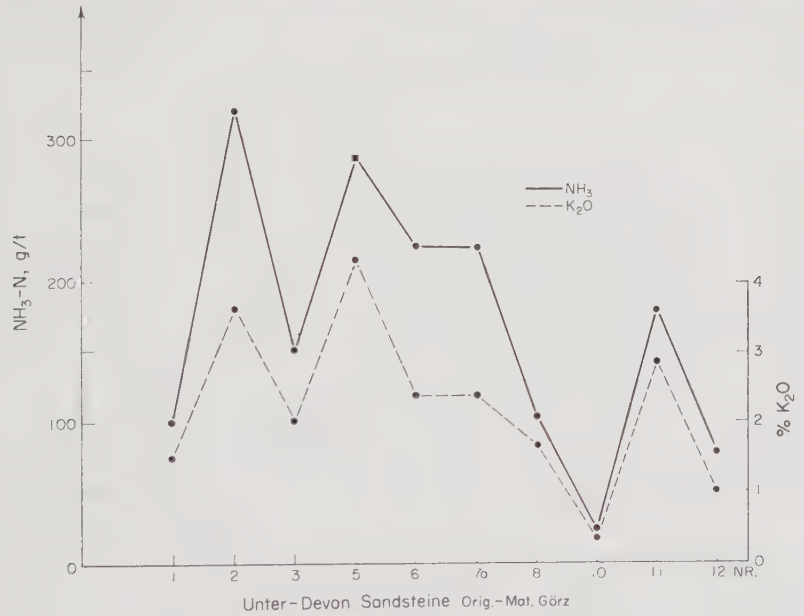

Abb. 6. NH_3–N und Kalium-Gehalt in einem Sandstein-Profil des Unter-Devon.

Kalium-Gehalt der Gehalt an Muskovit entspricht, an den hier im wesentlichen das NH_3 gebunden sein dürfte. Auffällig ist der geringe Gehalt des Schalker Quarzits mit nur 25 g/t NH_3–N. Wahrscheinlich ist hier bei der Diagenese der N-Gehalt verändert worden, dafür spricht auch der ungewöhnliche NO_3^--Gehalt des Gesteins. Eine Beziehung zwischen N- und C-Gehalt besteht innerhalb dieses Profils nicht. Das Verhältnis C/N schwankt in weiten Grenzen.

Mit einer Serie von Grauwacken wurde eine ähnliche Untersuchung vorgenommen:

Kulm-Grauwacken, Orig. Mat. Mattiat, Gr. Steimkertal (GrSt) und Okertalsperre (Ok), Harz

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
281. Probe GrSt IV/25 feinkörnig.	211	10
282. Probe GrSt IV/32 feinkörnig.	201	—
283. Probe GrSt IV/29 mittelkörnig.	137	—
284. Probe GrSt IV/4 mittelkörnig.	164	—
285. Probe GrSt IV/16 grobkörnig.	79	—
286. Probe Ok I/27 feinkörnig.	242	—
287. Probe Ok I/25 mittelkörnig.	120	—
288. Probe Ok I/30 grobkörnig.	46	—
289. Probe Ok I/33 grobkörnig.	179	—

Schon aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die feinkörnigen Proben mehr NH_3 enthalten als die grobkörnigen. In Abb. 7 ist der NH_3-Gehalt gegen den Gehalt an Glimmer + Chlorit + Tonschiefer der Grauwacken (nach Mattiat, 1960) aufgetragen. Es zeigt sich, dass auch hier der NH_3-Gehalt im wesentlichen vom Glimmer- und Ton-Gehalt der Proben abhängt.

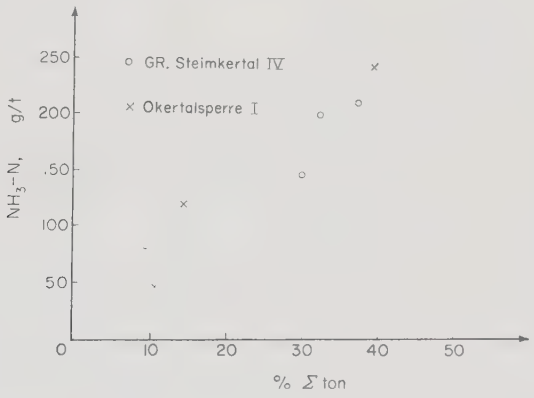

Abb. 7. Zusammenhang zwischen Ton- und NH_3–N-Gehalt in Kulm-Grauwacken des Harzes.

Die drei folgenden Tanner Grauwacken unterscheiden sich nur wenig im NH_3-Gehalt (Orig. Mat. Helmbold, 1952):

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
290. Tanner Grauwacke, Pr. III 9b, grob.	76	—
291. Tanner Grauwacke, Pr. III 2, fein.	74	—
292. Tanner Grauwacke, Pr. III 5b, mittel	89	—

Das NH_3 folgt hier nicht der Einteilung grob-fein-mittel. Eine Beziehung besteht aber zum Gehalt der Grauwacke an Sedimentgesteinskörnern.

In Probe stammen	III 5b 28	III 9b 22	III 2 10%
der Gesteinskörner aus Sedimenten, der NH_3-Gehalt			
mit verläuft etwa parallel.	89	76	74 g/t

Die NH_3-Gehalte von Durchschnittsmischungen von Sandsteinen liegen in der gleichen Grössenordnung wie die der Einzelbestimmungen:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
293. 11 Karbon–Sandsteine, Durchschnittsmischung von Engelhardt (1936).	182	—
294. 23 deutsche Buntsandsteine, Durchschnittsmischung von Engelhardt (1936).	98	—
295. 11 Kreide–Sandsteine, Durchschnittsmischung von Engelhardt (1936).	40	—

Auffallend ist, dass die Karbon–Sandsteine als die ältesten am meisten NH_3 enthalten, während die Buntsandsteine nur halb soviel und die Kreide–Sandsteine als die jüngsten nur etwa ein Viertel des NH_3-Gehaltes haben. Die Gesamt-N-Bestimmung, die weiter vorn angegeben wurde, zeigt, dass hier nicht wie bei den Kupferschiefern noch organische Stickstoff-Verbindungen vorhanden sind. Sonst könnte man annehmen, dass bei an sich gleichem Ausgangs-N-Gehalt in den älteren Sedimenten schon mehr N als NH_3 vorliegt, während in den jüngeren noch ein grösserer Teil als organisch gebundener Stickstoff vorhanden ist.

Die Verteilung der Einzelproben auf der Darstellung des NH_3-Gehaltes in Abhängigkeit vom Alter der Gesteine (Abb. 5) folgt etwa der gleichen Tendenz: Zunahme des NH_3 mit zunehmendem Alter, aber das kann bei den relativ wenigen Punkten durchaus Zufall sein.

Mittelwert der Sandsteine und Grauwacken:

	NH_3–N (g/t)
32 Einzelbestimmungen	135
Durchschnittsmischung 17 Grauwacken	220
3 Durchschnittsm. v. 45 Sandsteinen	103
Mittel	135

C. *Chemische und biogene Sedimente*

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
296. Hauptdolomit, Römerstein b. Sachsa, Zechstein.	51	10
297. Dolomit, Scharzfeld Harz, Zechstein.	4	—
298. Dolomit, Konkretionen in Bröckelschiefer Hoher Meissner (Nr. 218) Muschelkalk.	95	5
299. Muschelkalk, südl. Bishausen b. Göttingen Terebratelbank.	47	—
300. Wellenkalk, Strasse Dransfeld-Varlosen, Hannover.	193	—
301. Ceratitenschichten, Diemarden b. Göttingen.	62	—
302. Oolithbank im Wellenkalk, Auschnippemühle nördl. Hünenburg Hannover.	123	12
303. Trochitenkalk, Reckershausen b. Göttingen.	36	—
304. Plattenkalk, Solnhofen, Malm.	51	—
305. Korallen–Oolith, Freden, Leine, Malm.	49	5
306. Kalk, Winterberg Hils, Malm.	32	5
307. Kalk, Kaierde Hils, Kreide.	84	7
308. Kalktuff, Lenglern b. Göttingen, Quartär.	61	12
309. 32 deutsche Devon-Kalke, von Engelhardt (1936).	98	5
310. 45 deutsche Jura-Kalke, von Engelhardt (1936).	49	5
311. 16 deutsche Kreide–Kalke, von Engelhardt (1936).	85	5
312. Calcit aus Geode in Ton, Duingen Hils.	38	7
313. Calcit aus Gang im Flysch, Blonay, Genfer See.	28	5
314. Gipsbreccie, Hundelshausen Werra, Zechstein.	23	—
315. Anhydrit, Reyershausen b. Göttingen, Zechstein.	36	—
316. Basalanhydrit, Reyershausen, Zechstein.	41	—
317. Pegmatit–Anhydrit, Reyershausen, Zechstein.	33	—
318. Gips, Niedersachswerfen, Südharz, Zechstein.	36	7
319. Steinmergel, Friedland b. Göttingen, Keuper.	53	—
320. Oolithischer Kalksandstein (Rogenstein), Osterlinde bei Lesse/Salzgitter, Usdowski (1961) Probe E–20, 21% Ooide.	30	12
321. Oolithischer Kalksandstein, wie Nr. 320, Probe E–17, 47% Ooide.	21	5
322. Oolithischer Kalksandstein, wie Nr. 320, Probe E–26, 68% Ooide.	23	—

Die untersuchten Kalke haben wieder einen geringeren NH_3-Gehalt als die Sandsteine. Einzelne Kalke wie der Wellenkalk (Nr. 300) können aber auch Gehalte aufweisen, die über dem Mittel der Sandsteine liegen.

Ein Muschelkalk-Profil, das von Füchtbauer (1950) petrographisch in Hinsicht auf die nichtkarbonatischen Minerale untersucht wurde, diente zur Klärung der Frage, ob das NH_3 hier im Kalk selbst oder vorwiegend im nichtkarbonatischen Rückstand enthalten ist. Es wurde der NH_3- und NO_3-Gehalt des Gesamtgesteins und des Rückstandes bestimmt. Der Rückstand wurde durch Auflösen des Gesteins in 2%iger HCl nach der Vorschrift von Füchtbauer und anschliessendes Abfiltrieren gewonnen. Nach den Untersuchungen an den gewaschenen Tonen muss man allerdings damit rechnen, dass etwa 40% des im Ton enthaltenen NH_3 dabei ausgewaschen werden.

Aus den Zahlen der Tabelle sieht man aber, dass der grösste Teil des NH_3 im Rückstand enthalten sein dürfte. Das ergibt sich auch aus der Abb. 8, denn NH_3-Gehalt und Rückstands-Gehalt verlaufen etwa gleichsinnig. Ausserdem besteht

Original-Material FÜCHTBAUER	Rückstand %	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
323. 10a Grenzgelbkalk mu_1.		85	12
324. 10a Grenzgelbkalk Rückstand.	15	200	5
325. 2b Wellenkalk mu_1.		120	7
326. 2b Wellenkalk Rückstand.	8	295	12
327. 9c eigelber Mergelkalk mu_1.		108	—
328. 9c eigelber Mergelkalk Rückstand.	11	288	—
329. 2j obere Oolithbank mu_1.		25	—
330. 2j obere Oolithbank Rückstand.	2,4	230	—
331. 10f eigelbe Dolomitmergel mu_3.		67	5
332. 10f eigelbe Dolomitmergel Rückstand.	9	326	15
333. 10g Dolomit mm.		77	10
334. 10g Dolomit Rückstand.	11	270	10
335. 8h Trochitenkalk mo_1.		33	5
336. 8h Trochitenkalk Rückstand.	4	140	—
337. $4d_2$ Tonmergel mo_2.		272	7
338. $4d_2$ Tonmergel Rückstand.	75	218	—
339. $4d_1$ Mergelkalk mo_2.		82	5
340. $4d_1$ Mergelkalk Rückstand.	20	260	—
341. $4c_2$ Kalk mo_2.		34	20
342. $4c_2$ Kalk Rückstand.	3	260	—
343. $4g_1$ Sandmergel mo_2.		226	10
344. $4g_1$ Sandmergel Rückstand.	60	160	—

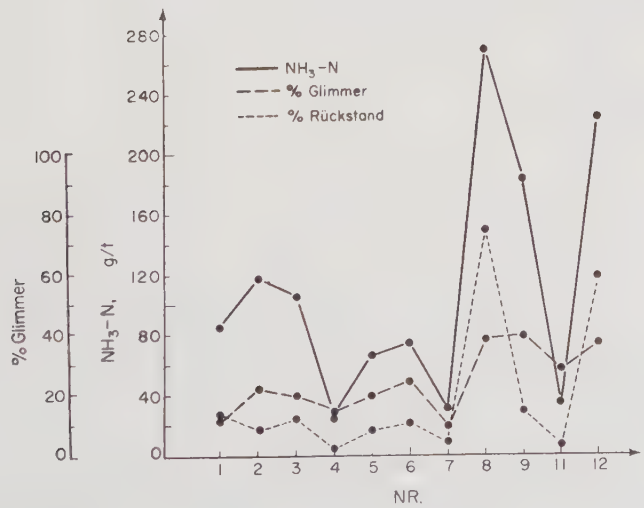

Abb. 8. NH_3–N-Gehalt eines Muschelkalk-Profils neben dem Gehalt an Glimmer und unlöslichem Rückstand.

eine Parallelität zwischen dem Glimmergehalt des Rückstandes und dem NH_3-Gehalt des Gesamtgesteins. Der Nitrat-Gehalt dagegen war im Rückstand in den meisten Proben nicht mehr vorhanden, er ist wahrscheinlich doch zum grössten Teil an den kalkigen Teil des Gesteins gebunden. Nur in den Proben 10a, 10f, 10g und 2b war noch etwas NO_3 im Rückstand. Das scheint eine Eigentümlichkeit der Kalke des Fundpunktes 10 südlich von Eichenberg zu sein.

Als kalkig-tonige Gesteine wurden einige dolomitische Keupermergel (Orig. Mat. Echle, 1960) untersucht:

	Rückstand (%)	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)	C (%)	C/N
345. Probe E–6	65	86	—	0,02	2,3
346. Probe E–13	34	51	—	01	2,0
347. Probe E–944	60	59	—	18	31
348. Probe M–1	55	66	—	09	14
349. Probe R–17	85	195	—	33	17
350. Probe R–21	69	135	—	08	6
351. Probe R–24	96	178	—	06	3
352. Probe R–26	59	173	—	03	1,5

Die NH_3-Gehalte liegen hier deutlich höher als bei den Kalken. Es zeigt sich aber keine Abhängigkeit vom Kalkgehalt. Massgebend war hier offensichtlich die verschiedene örtliche NH_3-Zufuhr, denn die Mergel von Elkershausen (=E. E 944 aus einer Bohrung bei Eddesse) und Marzhausen (=M) haben mit durchschnittlich

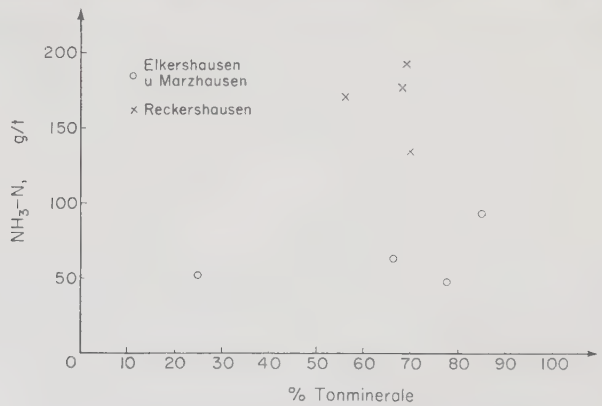

Abb. 9. NH_3–N-Gehalt von dolomitischen Keuper-Mergeln in Abhängigkeit vom Tonmineral-Gehalt.

65 g/t einen wesentlich niedrigeren Gehalt als die von Reckershausen (=R) mit 170 g/t. Abb. 9 zeigt die Beziehungen zwischen dem NH_3- und dem Tonmineral-Gehalt (Illit + Chlorit + Corrensit nach Echle) der Mergel. Eine gegenseitige Abhängigkeit besteht nicht, man sieht aber gut, dass die R-Proben bei ähnlichem Glimmeranteil im NH_3-Gehalt deutlich höher liegen als die E-Proben.

Bei den drei Durchschnitts-Mischungen von Devon-, Jura- und Kreide-Kalken zeigt sich kein deutlicher Gang des NH_3-Gehaltes mit dem Alter.

Der Mittelwert der drei Durchschnitts-Mischungen ergibt 77 g/t, der Mittelwert der 14 Einzelbestimmungen in guter Übereinstimmung damit 67 g/t NH_3–N. Der Durchschnitt von allen Werten ergibt bei Berücksichtigung der einzelnen Anteile 70 g NH_3–N/t.

Der Nitrat-Gehalt der Kalke. Es ist auffallend, dass viele Kalke und auch die Durchschnitts-Mischungen Nitrat enthalten. Dieser Unterschied zu den tonigen und sandigen Sedimenten ist wahrscheinlich kein primärer, denn die frisch abgelagerten Tone und Böden können, wie vorher gezeigt wurde, auch NO_3 enthalten. Das NO_3^- kann aber in Kalkan besser erhalten bleiben. Einmal dadurch, dass in Kalkgesteinen durch die alkalische Reaktion das Redoxpotential der Reaktion NH_3/NO_3^- erniedrigt wird, so dass NO_3^- weniger leicht reduziert werden kann als in gewöhnlichen Gesteinen. Vor allem aber dadurch, dass NO_3^- in das Gitter des Calcits als isomorphe Beimischung eintreten kann. Das NO_3^--Ion besitzt die gleiche planare Dreiecksstruktur wie das CO_3^{2-}-Ion, und auch sehr ähnliche Abmessungen (Zachariasen 1931):

	NO_3^-	CO_3^{2-}
Abstand Z—O (Å)	1,22	1,23
Abstand O—O (Å)	2,14	2,13

so dass es im Gitter des $CaCO_3$ abgefangen werden kann. Der Ladungsausgleich kann durch Einbau von Na^+ an Stelle von Ca^{2+} erfolgen (r Na^+ = 0,98 Å, r Ca^{2+} = 1.06 Å). Für einen Einbau in das Gitter spricht auch der Nitratgehalt von reinem Calcit sedimentärer Herkunft (Nr. 312, 313).

Der Durchschnittsgehalt der Kalke an Nitrat-N kann nur geschätzt werden, da er bei vielen Kalken unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze liegt. Nach den Werten der Durchschnittsmischungen dürfte er bei 5 g NO_3–N/t liegen.

In den Salzen ist der NH_3-Gehalt verschieden, Steinsalz, Polyhalit und Hartsalz enthalten nur wenig NH_3, Kalisalze dagegen können einen hohen Gehalt haben.

Salze	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
353. Jüngstes Steinsalz, Reyershausen bei Göttingen.	10	—
354. Älteres Steinsalz, wie Nr. 353, weit vom Kalilager.	14	—
355. Älteres Steinsalz, wie Nr. 353.	3	—
356. Polyhalit, Berlepschschacht Stassfurt.	2	—
357. Hartsalz, Springen N Vacha, Werra, l. Sohle Nordfeld.	0	—
358. Knister-Salz, Sachsen-Weimar, Thüringen.	0	—
359. Älteres Kalilager, Reyershausen bei Göttingen.	30	—
360. Sylvinit, Vienenburg, Harz, l. Sohle.	19	—
361. Sylvin, Stassfurt.	38	—
362. Sylvin, Grube Hohenzollern, Freden Leine.	0	—
363. Carnallit, Grube Hohenzollern, Freden Leine, 680 m-Sohle, rot.	284	—
364. Carnallit, wie Nr. 363, weiss.	311	—
365. Carnallit, Berlepschschacht Stassfurt, rot.	41	—
366. Carnallit, wie Nr. 365, weiss.	55	—

Es ist anzunehmen, dass hier bei genügendem NH_3-Angebot Kalium isomorph durch NH_4^+ vertreten werden kann. Besonders hoch ist der NH_3-Gehalt des Carnallits der Grube Hohenzollern in Freden (Nr. 363, 364). Biltz und Marcus konnten bei ihrer Untersuchung eines Stassfurter Salzprofils feststellen, dass der Ammonium-Gehalt der Salze dem Carnallit-Gehalt parallel geht. Sie folgerten daraus die Existenz eines Ammonium-Carnallits, den sie später auch synthetisch darstellen konnten (Biltz und Marcus, 1911). Der von ihnen gefundene maximale NH_3–N-Gehalt in einem Stassfurter Carnallit betrug 44 g/t, in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen 41 und 55 g/t.

Da die Konzentrationen des im Meer gelösten Kalium und Ammonium bekannt sind, kann man berechnen, wieweit dies Verhältnis in den Kalisalzen erhalten geblieben ist. Nach Wattenberg (1938) enthält das Meerwasser 0,39 g K/kg und 5 bis 50 μg NH_3/l. Bei Annahme eines maximalen NH_3-Gehaltes von 50 μg ergibt sich für den Sylvin ein NH_3–N-Gehalt von 55 g/t, der mit den gefundenen Werten (Nr. 361, 38 g/t) etwa übereinstimmt. Für den Carnallit erhält man 15 g NH_3–N/t. Der Gehalt des Carnallits von Freden ist also mit 300 g/t 20 Mal grösser als diesem Verhältnis entspricht. Der Ammonium-Carnallit ist nach Biltz und Markus (1911) leichter löslich als der Kalium–Carnallit, so dass er später als dieser ausgeschieden werden sollte und sich vor allem in den oberen Schichten des Carnallit Lagers anreichern müsste. Der Carnallit von Freden stammt aus dem Trümmerhauptsalz der Grube Hohenzollern (Renner, 1914), das offenbar sekundär verändert ist. Es ist deshalb nicht zu entscheiden, ob diese Erklärung für den hohen NH_3-Gehalt dieses Carnallits herangezogen werden kann.

D. *Kieselgesteine*

Kieselschiefer, Orig. Mat. Hoss (1957):

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)	C (%) (Hoss)	C/N
367. Kieselschiefer, Altmannsgrün Sachsen	290	—	0,46	16
Probe A–1 grau, Silur.	84	—	1,62	193
368. Kieselschiefer, Döbra Berg, Frankenwald, Silür.				
369. Lydit, Wallau bei Laasphe Hessen,	347	—	0,52	15
Probe 6, Kulm.	173	—	0,35	20
370. Lydit, wie Nr. 369, Probe 7.	206	—	0,17	7
371. Lydit, wie Nr. 369, Probe 12.	173	—	0,31	18
372. Lydit, wie Nr. 369, Probe 14.				
373. Kieseliger Tonschiefer, wie Nr. 369, Probe 17.	347	—	0,80	23
374. Kieseliger Tonschiefer, wie Nr. 369, Probe 18.	315	—	1,34	43
375. Kieseliger Tonschiefer, wie Nr. 369, Probe 19.	339	—	0,31	9
376. Schwarze Tonschieferschicht zwischen Kieselschiefern, wie Nr. 369, Probe A.	380	—	6,42	170

Die NH_3-Gehalte dieser Kieselschiefer liegen in der gleichen Grössenordnung wie bei Tonschiefern. Der Vergleich mit den zwischengelagerten kieseligen Tonschiefern zeigt aber, dass der Gehalt in den Lyditen etwas niedriger ist. Eine Beziehung zum C-Gehalt besteht weder bei den Tonschiefern noch bei den Lyditen. Die Aufzeichnung des NH_3-Gehaltes gegen den Glimmergehalt (nach Hoss) zeigt, dass die Tonschiefer etwa in einer Linie liegen, steigender NH_3-Gehalt bei steigenden Glimmer-Anteil (Abb. 10). Drei der Kieselschiefer-Proben setzen diese Linie ungefähr nach unten fort, während zwei andere weiter abseits liegen.

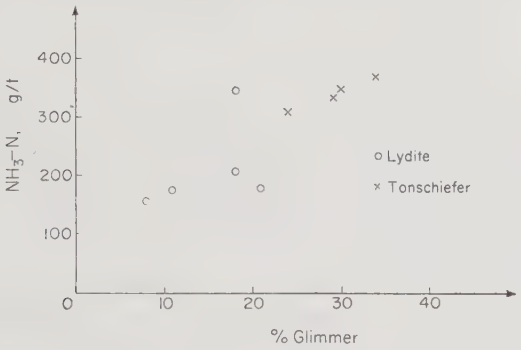

Abb. 10. NH_3–N-Gehalt von Lyditen und zwischengelagerten Tonschiefern in Abhängigkeit vom Glimmer-Gehalt.

Der NH_3-Gehalt der 5 untersuchten Lydite beträgt im Mittel 210 g/t. Correns (1924) nimmt an, dass organisch gebildetes NH_3 die abgelagerten Radiolarienschalen im Kieselsediment auflösen kann, und an Versuchen mit Diatomeen hat Hoss (1958) gezeigt, dass diese sich in 1 N NH_3 beim pH 11 teilweise auflösen lassen. Der gefundene NH_3-Gehalt der Kieselschiefer zeigt, dass in diesen Gesteinen durchaus genügend NH_3 vorhanden ist, um eine langsame Auflösung der Kieselskelette zu bewirken. 200 g NH_3/t ergeben auf die gleiche Menge Wasser berechnet, bereits einen pH-Wert von 10.

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
377. Radiolarienschichten, Achental b. Pfronten Allgäu, Malm.	50	—
378. Kieselschwamm, Lochen Würtemberg, Malm.	45	5
379. Feuerstein, Sassnitz Rügen, Kreide.	41	—
380. Feuerstein, Stevns Klint, Dänemark, Kreide.	19	—
381. Kieselkalk, Bromberg, Hessen, Kulm.	32	—
382. Kieselkalk, Düdinghausen, Hessen, Kulm.	79	—
383. Diatomeen–Pelit, Limberg, Österr., Tertiär.	234	5
384. Kieselgur, Vogelsberg, Quartär.	865	20

Die untersuchten nichtschiefrigen Kieselgesteine haben nur geringe NH_3-Gehalte, die etwa denen der Kalke entsprechen. Dagegen ist der Gehalt der beiden Kieselerden auffallend hoch (Nr. 383, 384), sie enthalten auch etwas NO_3. Es ist anzunehmen, dass NH_3 und NO_3 hier durch Adsorption an die besonders adsorptionsfähige Kieselgur gebunden ist.

E. *Durchschnittsgehalte der Sedimente*

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
1. Tone und Tonschiefer (31)	580	—
2. Sandsteine u. Grauwacken (36)	135	—
3. Kalke (17)	70	5

Diese Übersicht zeigt den zunehmenden NH_3-Gehalt von den Kalken über die Sandsteine zu den Tonschiefern. Die Ergebnisse an den verschiedenen Profilen haben gezeigt, dass der NH_3-Gehalt meistens dem Gehalt an Glimmern und Tonmineralen folgt. Sicher beruht darauf auch der höhere Gehalt der Tonschiefer gegenüber Sandsteinen und Grauwacken. Es gibt dafür mehrere Gründe:

(1) Das organische Material, das leicht und feinverteilt ist, wird zusammen mit den feinen Tonfraktionen in ruhigen Gewässern sedimentiert.

(2) Sandige Sedimente werden schnell abgelagert und verdünnen die organische Substanz, die sie enthalten, stärker als langsam sedimentierte Tone.

(3) Sandige Ablagerungen liegen in unruhigem, sauerstoffreichem Wasser, werden daher gut durchlüftet und die abgelagerte organische Substanz durch Oxydation zum grossen Teil zerstört, Stickstoff kann als N_2 entweichen.

(4) Tone können NH_4^+-Ionen adsorbieren und damit im Sediment festhalten.

9. N-Gehalt metamorpher Gesteine

Bei der Metamorphose von Sedimenten wird das leichtflüchtige Ammonium zum grössten Teil ausgetrieben. Das zeigen die kontaktmetamorphen Schiefer am Kontakt des Okergranits im Harz (Original-Material Dreizler 1960):

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N
208. Tonschiefer, Bramketal Harz, Kulm, Pr. 42.	490	—
385. kontaktmetamorpher Tonschiefer, Pr. 39 Feigenbaumklippen, Harz.	49	—
386. kontaktmetamorpher Calceola-Schiefer, Pr. 14 Okertal 5. Fabrik, Harz.	58	—

Andererseits ist der NH_3-Gehalt doch noch deutlich höher als in den meisten magmatischen Gesteinen.

Besonders deutlich zeigt dies der Paragneis von Muggenbrunn im Vergleich zum Orthogneis vom gleichen Ort:

	Gesamt-NH_3–N (g/t)	Nichtauswaschbarer NH_3–N
387. Orthogneis, Muggenbrunn.	38	34
388. Paragneis, Muggenbrunn.	102	60

Allerdings enthält der Paragneis hier mehr Biotit als der Orthogneis, so dass der erhöhte NH_3-Gehalt auch dadurch erklärt werden kann.

Um festzustellen, ob Paragesteine tatsächlich einen deutlich höheren NH_3-Gehalt haben als Orthogesteine, wurden eine Reihe von österreichischen Schiefern und Gneisen untersucht. Es handelt sich bei allen Proben um von mir selbst gesammelte frische Stücke, die stets aus dem Inneren grösserer Blöcke entnommen wurden, so dass eine Verunreinigung durch Vegetation ausgeschlossen ist. Die Benennung der Gesteine folgt Angaben von Prof. Wieseneder, Wien.

	NH_3–N (g/t)
Orthogesteine	
389. Albitgneis der Wechselserie, SW Mönichkirchen, Bucklige Welt, Niederösterreich.	12
390. Bittescher Gneis, Mörtersdorfer Kehre, Waldviertel, Niederösterreich.	13
391. Riebeckitgneis, Gloggnitz am Semmering, S Wien.	9
Mittelwert (einschliesslich Nr. 387).	18
Paragesteine	
392. Cordierit–Paragneis, bei Ybbs, Donau.	60
393. Diaphtoritischer Paragneis, Plank am Kamp, Waldviertel.	41
394. Paragneis, Loja bei Persenbeug, Donau.	7
395. Grünschiefer der Wechselserie, E Mönichkirchen, Bucklige Welt Niederösterreich.	90
396. Phyllitischer Glimmerschiefer, Birkfeld, Bucklige Welt, Niederösterreich.	30
397. Muskovit–Mikroklin–Gneis der Vorauer Serie, SE Vorau, Bucklige Welt, Niederösterreich.	31
398. Granat–Para-Amphibolit, Einmündung des Frauenbaches in das Freistritztal, Bucklige Welt, Niederösterreich.	12
Mittelwert (einschliesslich Nr. 388).	47

Die Ergebnisse zeigen, dass die NH_3-Gehalte bei vielen Paragesteinen tatsächlich höher sind als beim Durchschnitt der magmatischen Gesteine, dass aber einzelne Proben auch sehr niedrige Gehalte haben können (Nr. 394, 398). Der NH_3-Gehalt der untersuchten Orthogesteine liegt im Bereich der Gehalte der magmatischen Gesteine.

Auf Grund des N-Gehaltes kann man also Ortho- und Paragesteine nicht sicher unterscheiden. Ein erhöhter NH_3-Gehalt in einem frischen metamorphen Gestein deutet zwar auf eine Entstehung aus Sedimenten hin, aber umgekehrt ist ein niedriger Gehalt noch kein Zeichen für eine nichtsedimentäre Abkunft.

Es ist interessant, dass bereits 1838 Bracannot im Streit zwischen Plutonisten und Neptunisten auf Grund des N-Gehaltes zu entscheiden versuchte, welche Gesteine plutonisch und welche neptunisch entstanden seien. In schichtig gelagerten Trapp Basalten konnte er viel mehr NH_3 nachweisen als in den vulkanischen Basalt Kegeln und folgerte daraus die neptunische Entstehung der Trapps. Später fand er auch in Graniten NH_3 und nahm deshalb auch hier eine Bildung bei niedriger Temperatur an.

Eine Lösung des Problems müsste aber vielleicht durch Messung der Isotopenverhältnisse des Stickstoffs möglich sein. Nach Untersuchungen von Hoering (1956) weicht das Verhältnis N^{15}/N^{14} in magmatischen Gesteinen nur wenig von dem der Luft ab, während in den Stickstoff-Verbindungen von Pflanzen und Tieren eine Anreicherung von N^{15} stattfindet.

Als hochmetamorphe Minerale folgen einige Graphite:

	NH_3–N (g/t)	NO_3–N (g/t)
399. Graphit, Kropfmühl bei Passau Probe 1–G.	55	—
400. Graphit, Kropfmühl bei Passau Probe 6–M.	30	—
401. Graphit, von Ceylon.	10	—

Der NH_3-Gehalt der Passauer Graphite, die wahrscheinlich aus sedimentärem Kohlenstoff entstanden sind (Maucher, 1936), ist relativ hoch.

Der N-Gehalt von Kohle ist allerdings beträchtlich höher, nach Horton und Randall (1947) liegt er im Durchschnitt etwas unter 2%. Da Graphit aber höher metamorph ist als Kohle, kann man auch nur einen geringeren NH_3-Gehalt erwarten.

Im Graphit könnte der Stickstoff vielleicht als Bornitrid BN enthalten sein. BN ist als Verbindung der Nachbarn des C im Perioden-System der Verbindung C—C isoster und hat die gleiche Kristallstruktur wie Graphit mit sehr ähnlichen Abmessungen (Goldtschmidt und Hassel, 1926):

	BN	Graphit	
a (Å)	2,51		2,46
c (Å)	6,69		6,80
c/a	2,67		2,76
B—N (Å)	1,45	C—C (Å)	1,42

Nach Harder (1959) enthält der Passauer Graphit etwa 5 bis 20 g Bor/t, so dass ein Einbau von B und N als BN nicht unmöglich erscheint. Bornitrid bildet sich aus Borsäure und verschiedenen N-liefernden Substanzen allerdings im wesentlichen erst oberhalb 1000°C (aus *Gmelins Handbuch*).

10. Kreislauf des Stickstoffs und Bilanz

Die Aufstellung einer Bilanz des Stickstoffs innerhalb von Lithosphäre und Hydrosphäre wie bei anderen Elementen ist nicht möglich, da am Kreislauf des Stickstoffs auch die Biosphäre und die Atmosphäre teilnehmen. Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, diesem Kreislauf in seinen Einzelheiten nachzugehen. Eine ausführliche Betrachtung zum Kreislauf des Stickstoffs zwischen Atmosphäre und Biosphäre hat Hutchinson (1944) gegeben, der Stickstoff-Kreislauf im Meer wurde u.a. von Gilson (1937) untersucht. Zusammenfassungen geben Kalle (1943) und Harvey (1957).

Hier sollen nur die Ergebnisse dieser Arbeit in ihrer Bedeutung für den Kreislauf des Stickstoffs erörtert werden.

Die Untersuchung der Tiefsee-Tone und der Böden hat gezeigt, dass oberflächlich gelegene Sedimente neben NH_3 auch NO_3^- enthalten können. Ältere, tiefer gelegene nichtkarbonatische Sedimente enthalten kein NO_3^- mehr, so dass man eine Reduktion zu NH_3 während der Diagenese annehmen kann. Ebenso werden zunächst

eingelagerte organische Substanzen zu NH_3 umgewandelt, wie SCHABAROVA (1955) an Sedimenten des Kaspischen Meeres zeigen konnte. Eine Ausnahme machen aber die hier untersuchten Kupferschiefer, deren hoher N-Gehalt zum grössten Teil noch in organischer Bindung vorliegt.

Bei der Metamorphose der Sedimente entweicht der grösste Teil des NH_3, wie die NH_3-Gehalte der kontaktmetamorphen Schiefer (Nr. 385, 386) und der Paragneise (Nr. 392–398) gezeigt haben. Es ist anzunehmen, dass dieser Stickstoff letzten Endes als NH_3 oder N_2 in die Hydrosphäre oder Atmosphäre gelangt.

Ausserdem haben die vorliegenden Untersuchungen gezeigt, dass auch das Magma wahrscheinlich primär NH_3 enthält. Bei der Erstarrung des Magmas entweicht ein grosser Teil des vorhandenen NH_3, darauf deuten die hohen Gehalte der nicht vollständig entgasten Gesteine wie des Trachyts vom Drachenfels und des Liparits von Eisenbach im Vergleich zu den anderen magmatischen Gesteinen hin.

Aus den gefundenen NH_3-Gehalten der Sedimente kann der durchschnittliche Gehalt der Sedimentgesteine nach ihrer anteilmässigen Häufigkeit (nach GOLDTSCHMIDT, 1933, und VON ENGELHARDT, 1936) berechnet werden:

	Anteil (%)	Gehalt (g/t)	
Tonschiefer	80	580	464
Sandsteine	12	135	16
Kalke u. Dolomite	8	70	6
			486 = rund 500 g NH_3—N/t

Für die magmatischen Gesteine ist eine genaue Berechnung des durchschnittlichen N-Gehaltes weniger sinnvoll, da der Gehalt innerhalb der Gesteinsgruppen stark schwankt und die häufigsten Gesteine, die Gruppe der Granite und Granodiorite mit durchschnittlich 16 g/t einerseits, und die basischen Gesteine wie Gabbros und Basalte mit im Mittel 18 g/t andererseits sich im NH_3-Gehalt nur wenig unterscheiden. Als Mittelwert für die magmatischen Gesteine der Erdkruste kann der abgerundete Wert von 20 g NH_3–N/t angenommen werden.

Nach GOLDTSCHMIDT (1933) und CORRENS (1948) ergeben 160 kg/cm² verwitterte Eruptivgesteine 170 kg Sedimente pro cm² Erdoberfläche. Diese 170 kg enthalten bei einem durchschnittlichen Gehalt von 500 g NH_3–N/t 85 g N, während aus 160 kg Eruptiven mit 20 g NH_3–N/t nur 3 g N frei werden. Die Differenz von 82 g N/cm² muss aus der Biosphäre stammen und damit letzten Endes aus der Atmosphäre, der diese Menge als fossiler Stickstoff entzogen wurde.

Andererseits stammt wahrscheinlich der Stickstoff der Luft wieder aus der Entgasung der Erde (RUBEY, 1955). Wenn man die hier gefundenen NH_3-Gehalte auf den Erdmantel verallgemeinert, erhält man durchaus genug Stickstoff, um die Atmosphäre daraus abzuleiten. Bei einem Gehalt von 20 g N/t würden im Erdmantel mit einem Gewicht von 4×10^{21} t (aus MASON, 1959) 8×10^{16} t N enthalten sein. Das ergibt 16 000 g N/cm² Erdoberfläche, während in der heutigen Atmosphäre 755 g N/cm² enthalten sind (GOLDTSCHMIDT, 1933).

In der Erdkruste sind bei einem mittleren Gehalt von 20 g NH_3–N/t und einem Gewicht von 23×10^{18} t (ohne Sedimente, aus Poldervaart, 1955) 90 g N/cm² Erdoberfläche enthalten. Dabei ist das freie N_2, das hier nicht bestimmt wurde, unberücksichtigt geblieben. Lord Rayleigh fand als Mittelwert von 13 Gesteinen 45 g N/t als Summe des gebundenen und freien Stickstoffs, man kann also annehmen, dass der Gehalt an freiem Stickstoff in den Gesteinen in der gleichen Grössenordnung liegt wie der an gebundenem.

Der N-Gehalt des Meeres ist daneben vernachlässigbar gering. Nach Wattenberg (1938) enthält das Tiefenwasser 0,5 mg NO_3–N/l, das ergibt bei 270 l Meerwasser/cm² Erdoberfläche nur 0,15 g N/cm².

Die einzelnen Sphären der Erde enthalten also folgende Mengen Stickstoff:

	(g N/cm²)
Freier Stickstoff der Atmosphäre	755
Gebundener Stickstoff:	
Hydrosphäre	0,15
Sedimente	85
Erdkruste (ohne Sedimente)	90

11. Zusammenfassung

Es werden zwei Methoden beschrieben zur Bestimmung von gebundenem Stickstoff in Gesteinen:

(1) Bestimmung des Gesamt-N nach Schmelzaufschluss des Gesteins im abgeschlossenen System, Destillation und kolorimetrische Bestimmung mit Nesslers Reagenz.

(2) Bestimmung des NH_3 N und NO_3^--N nach Flusssäure-Aufschluss in Polyäthylenflasche bei 90°C, Abdestillation des NH_3 und Reduktion des NO_3^- zu NH_3 mit Devarda-Legierung.

Hauptsächlich nach dem zweiten Verfahren wurde in magmatischen Gesteinen, Mineralen und Sedimenten Stickstoff bestimmt. Die Empfindlichkeit der Verfahren reicht bis 2 g NH_3–N/t und 5 g NO_3–N/t, die Genauigkeit beträgt 10 beziehungsweise 25%, bei kleinen Gehalten $\pm$ 1 gNH_3–N/t und $\pm$2 g NO_3^-–N/t.

In fast allen magmatischen Gesteinen wurde NH_3 gefunden. Die Gehalte liegen zwischen 5 und 50 g/t. Eine Abhängigkeit von Chemismus der Gesteine besteht nicht. Der Durchschnitt der magmatischen Gesteine beträgt rund 20 g NH_3–N/t. NO_3^-–N wurde nicht gefunden.

Von den gesteinsbildenden Mineralen enthalten Muskovit und Biotit das meiste NH_3, es folgen die Feldspäte, am wenigsten enthalten die Quarze.

Die Verteilung des NH_3 in den magmatischen Gesteinen und Mineralen lässt den Schluss zu, dass das NH_3 magmatischen Ursprungs ist. Es liegt im Gestein wahrscheinlich als Ammonium und nicht als Nitrid vor.

Von den Sedimenten enthalten Tone und Tonschiefer mit 580 g/t das meiste NH_3 N, es folgen die Sandsteine und Grauwacken mit 135 g/t und die Kalke mit 70 g/t. An mehreren zusammenhängenden Sediment-Serien kann gezeigt werden, dass der NH_3-Gehalt dem Gehalt an Glimmer und Tonmineralen parallel geht.

Bei der Metamorphose von Sedimenten entweicht der grösste Teil des NH_3, im Mittel enthalten aber Paragesteine mehr NH_3 als Orthogesteine.

Der Kreislauf des Stickstoffs wird skizziert und die Mengen Stickstoff berechnet, die in der Gesamtmenge der Sedimente und magmatischen Gesteine enthalten sind.

Anerkennungen—Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. C. W. Correns, danke ich für dieses Thema und viele Anregungen und Förderungen im Verlauf der Arbeit. Ebenso danke ich für ihre Unterstützung Herrn Prof. Koritnig, Frau Dr. P. Schneiderhöhn und Herrn Dozenten Dr. Wedepohl. Ausserdem gilt mein Dank den Doktoranden des Instituts, die mir freundlicherweise ihre Original-Proben zur Verfügung stellten.

Literatur

Abelson P. A. (1959) Geochemistry of organic substances. *Researches in Geochemistry* (Edited by Abelson). John Wiley, New York.

Arkel A. E. van (1949) Heats of formation and stability of binary inorganic compounds. *Research* **2,** 307–313.

Arrhenius G. (1950) Carbon and nitrogen in subaquatic sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 15–21.

Bannister F. A. (1941) Osbornite, meteoritic titanium nitride. *Miner. Mag.* **26,** 36.

Biltz W. und Marcus E. (1909) Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten. *Z. anorg. Chemie.* **62,** 183–202.

Biltz W. u. Marcus E. (1911) Ammoniumcarnallit. *Z. anorg. Chem.* **71,** 66.

Bolter E. (1961) Über Zersekungsprodukte von Olivin–Feldspat–Basalten. Dissertation Göttingen.

Bracannot H. (1838) Indice de débris organique dans les roches les plus anciennes du globe. *Ann. Chim. Phys.* **67,** 104.

Brun A. (1911) *Recherches sur l'Exhalaison Volcanique, Genf.*

Buddhue J. D. (1949) Miscellaneous notes on meteorites from Holbrooke etc. *Pop. Astron.* **57,** 400.

Bunsen M. R. (1853) Recherches sur la formation des roches volcaniques en Islande. *Ann. Chim. Phys.* III, **38,** 289.

Clarke F. W. (1924) The data of geochemistry. *Bull. U.S. Geol. Surv.* 770.

Correns C. W. (1924) Beiträge zur Petrographie und Genesis der Lydite. *Mitt. Abt. für Erz-, Salz- und Gesteins-mikroskopie, Preuss. Geol. Landesanstalt.*

Correns C. W. (1937) Die Sedimente des äquatorialen atlant. Ozeans. *Wissensch. Ergebnisse dt. atlant. Expedition Meteor* Bd. III, 3. W. de Gruyter, Berlin, Leipzig.

Correns C. W. (1939) Pelagic sediments of the north Atlantic ocean. *Recent Marine Sediments, a Symposium* (Edited by Trask). Reprinted (1955) Soc. of Econ. Pal. and Min. Special Paper No. 4, Tulsa, Oklahoma.

Correns C. W. (1948) Die geochemische Bilanz. *Naturwissenschaften* **35,** 7–12.

Degenhardt H. (1957) Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **11,** 279–309.

Delesse A. (1860) Recherches de l'azote et des matières organiques dans l'écorce terrestre, *Ann. Mines* Ser. 5, **18,** 151.

Doelter C. (1931) *Handbuch der Mineralchemie* Bd. IV, 3. Theodor Steinkopf Verlag, Dresden.

Dreizler I. (1960) Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranits, Harz. *Beitr. Miner. Petrog.* **7,** 439–458.

Echle W. (1960) *Mineralogische Untersuchungen an Sedimenten des Steinmergelkeupers und der roten Wand aus der Umgebung von Göttingen.* Dissertation Göttingen.

Emery K. O. (1960) *The Sea off Southern California.* John Wiley, New York.

Engelhardt W. von (1936) Die Geochemie des Barium. *Chem.* **10,** 187–246 *Erde.*

Erdmann H. (1869) Über das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29,** 1710.

Flint R. F. und Gale W. A. (1958) Stratigraphy and radio carbon dates at Searles Lake, California. *Amer. J. Sci.* **256,** 689–714.

Füchtbauer H. (1950) Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalks. *Heidelb. Beitr. Mineral Petogr.* **2,** 235–254.

Gautier A. (1901) Sur l'existence d'azotures, argonures, arséniures et iodures dans les roches cristallins. *C. R. Acad. Sci., Paris* **132,** 932.

Gautier A. (1906) La genèse des eaux thermales et ses rapports avec le vulcanisme. *Ann. Mines* Ser. X, **9,** 316.

Gilson H. C. (1937) The nitrogen cycle. *The John-Murray-Expedition* 1933/34, *Scient. Rep.* Vol. II, No. 2.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 4, Stickstoff; Bd. 13, Bor; Bd. 15, Silizium; Bd. 35, Aluminium; Bd. 41 Titan. Verlag Chemie, Berlin.

Goldtschmidt V. M. (1916) Geologisch petrographische Studien im Hochgebirge des südlichen Norwegens—IV. *Videnskap. Skr., Mat. Naturv. Kl. Kristiania* No. 2.

Goldtschmidt V. M. (1933) Grundlagen der quantitativen Geochemie. *Fortschr. Miner.* **17,** 112–156.

Goldtschmidt V. M. (1954) *Geochemistry.* Clarendon Press, Oxford.

Goldtschmidt V. M. und Hassel O. (1926) Darstellung und Eigenschaften des Bornitrids. Die Kristallstruktur des Bornitrids. *Norsk Geol. Tidsskr.* **9,** 258, 266.

Görz H. (1961) *Zur Petrographie des Unterdevons im Westharz (Kahlebergsandstein).* Dissertation Göttingen.

Gotta A. und Seehoff H. (1942) Die Nessler Reaktion und ihre Anwendung zur Bestimmung des Stickstoffs in technischen Eisenlegierungen. *Z. anal. Chem.* **124,** 216–226.

Gruner J. W. (1939) Ammonium mica synthesized from vermiculite. *Amer. Min.* **24,** 428–433.

Haber F. (1914) Untersuchungen über Ammoniak—I. *Z. Elektrochem.* **20,** 597604.

Harder H. (1959) Beitrag zur Geochemie des Bors—II. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl.* Nr. 6.

Harvey H. W. (1957) *The Chemistry and Fertility of Sea Waters.* Cambridge University Press.

Hassel O. (1928) Über die Existenz einer streng strukturtheoretisch nicht erlaubten Isomorphie höher symmetrischer Kristalle von Hexammin-, Pentamminaquo- und Tetrammindiaquokomplexen. *Norsk Geol. Tidskr.* **10,** 33.

Helmbold R. (1952) Beitrag zur Petrographie der Tanner Grauwacken. *Heidelb. Beitr. Mineral Petrogr.* **3,** 253–288.

Hoering T. (1956) Variations in the nitrogen isotope abundance. *Nuclear Processes in Geologic Settings, Proceedings of the Second Conference, Pennsylvania State University.* Nat. Acad. Sci.-Nat. Research Council, Washington, Publ. 400, p. 39.

Horton L. und Randall R. B. (1947) The occurence of sulphur and nitrogen in coal. *Proceedings of the Eleventh International Congress of Pure and Applied Chemistry, London* Vol. IV, p. 373.

Hoss H. (1957) Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer. *Beitr. Mineral Petrogr.* **6,** 59–88.

Hoss H. (1958) Nachtrag zu den Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer. *Beitr. Mineral Petrogr.* **6,** 248–260.

Hutchinson G. E. (1944) Nitrogen in the biogeochemistry of the atmosphere. *Amer. Scientist* **32,** 178.

Kalle K. (1943) *Der Stoffhaushalt des Meeres.* Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler, Leipzig.

Koritnig S. (1951) Beitrag zur Geochemie des Fluor. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 89.

Köster H. M. (1956) Beitrag zur Kenntnis indischer Laterite. *Beitr. Mineral Petrogr.* **5,** 23–64.

Krejci-Graf K. (1935) Über Veränderungen des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen während und nach der Ablagerung. *Z. prakt. Geol.* **43,** 97.

Lippman F. (1956) Clay minerals from the Röt member of the Triassic near Göttingen. *J. Sed. Petrol.* **26,** 125–139.

Mason B. (1959) *Principles of Geochemistry.* John Wiley, New York.

Matteucci R. V. (1901) Salmiak vom Vesuvkrater. *Zbl. Mineral Geol.* **1901,** 45–47.

Mattiat B. (1958) *Untersuchungen am Diabasporphyrit vom Mathias-Schmidt-Berg bei St. Andreasberg.* Manuskript.

Mattiat B. (1960) Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke. *Beitr. Mineral Petrol.* **7,** 242–280.

Maucher A. (1936) Die Entstehung der Passauer Graphitlagerstätten. *Chem. Erde* **10,** 539–365.

Mehnert K. R. (1959) Der gegenwärtige Stand des Granitproblems. *Fortschr. Mineral.* **37,** 117.

Moldenhauer W. (1920) *Die Reaktionen des freien Stickstoffs.* Gebr. Bornträger, Berlin.

Mullin J. B. und Riley J. P. (1955) The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with particular reference to sea water. *Anal. chim. Acta* **12,** 464.

Niemann H. (1958) Chemische Analysen und Dünnschliffausmessungen am Granit vom Wurmberg und Königskopf im Harz. *Beitr. Mineral Petrogr.* **6,** 96–99.

Noll W. (1934) Geochemie des Strontiums. *Chem. Erde* **8,** 507–600.

Poldervaart A. (1955) Chemistry of the earth's crust. *Crust of the Earth, a Symposium* (Edited by Poldervaart). Geol. Soc. America, Spec. Paper 62.

Quensel P. D. (1906) Untersuchungen an Aschen, Bomben und Laven des Ausbruchs des Vesuvs, 1906. *Zbl. Mineral* **1906,** 497–505.

Rayleigh, Lord (1939) Nitrogen, argon and neon in the earth's crust with application to cosmology. *Proc. Roy. Soc.* A **170,** 451–464.

Renner O. (1914) Salzlager und Gebirgsbau im mittleren Leinetal. *Arch. Lagerstättenforschung* 13.

Rubey W. W. (1955) Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to probable composition of the early atmosphere. *Crust of the Earth* (Edited by Poldervaart). Geol. Soc. Amer. Spec. Paper 62, p. 631–650.

Salomon und Nowomejsky (1905) Die Lagerungsform des Amphibolperidotits und Diorits von Schriesheim im Odenwald. *Neues Jahrb. Mineral Petrogr.* **1905,** I, 240–231.

Sartorius von Waltershausen (1847) *Physisch–geographische Skizze von Island.* Göttinger Studien, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen.

Schabarova N. T. (1955) Karakteristika asotistich beschtschestw osadotschnich otloschenij drewnewo Kaspija i Apscheronskowo jarusa (Charakteristik der Stickstoff-Verbindungen sedimentärer Ablagerungen des Alt-kaspiums und der Apscheron-Stufe). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **105,** 774–776.

Schwab E. und Abderhalden E. (1924) Der Einfluss von Säuren und Alkalien auf Aminosäuren. *Hoppe-Seyl. Z.* **136,** 219–223.

Sigvaldason G. E. (1958) Das Liparitvorkommen der Móskardsnjúkar auf Island. *Beitr. Mineral Petrogr.* **6,** 100–107.

Sigvaldason G. E. (1959) Mineralogische Untersuchungen über Gesteinszersetzungen durch postvulkanische Aktivität in Island. *Beitr. Mineral Petrogr.* **6,** 405–426.

Silvestri O. (1876) Das Vorkommen von Stickstoff-Eisen unter den Fumarolen-Produkten des Aetna. *Ann. Chem. u. Phys.* 6 Reihe, **7,** Nr. 157, 165.

Stevenson F. J. (1959) On the presence of fixed nitrogen in rocks. *Science* **130,** 3369, 221–222.

Stoklasa J. (1907) Über den Ursprung des Ammoniaks in den Produkten der Vesuveruption im April 1906. *Zbl. Mineral* **1907,** 161–166.

Süchting H. (1949) *Lehrbuch der Bodenkunde und Pflanzenernährung.* Landbuch Verlag, Hannover.

Szádeczky-Kardoss E. (1960) *Zum Problem der Transvaporisation. Vortrag Geolog.-Mineralog.* Kolloquium, Göttingen.

Teuscher E. O. (1936) Umwandlungserscheinungen an Gesteinen des Granitmassivs von Eibenstock-Neudeck. *Min. Petr. Mitt.* **47,** 273–312.

Trask P. D. (1939) Organic content of recent marine sediments. *Recent Marine Sediments, a Symposium* (Edited by Trask). Reprinted (1955) Soc. Econ. Pal. a. Min. Spec. Paper No. 4, Tulsa, Oklahoma.

Usdowski E. (1961) Dissertation Göttingen.

Venzlaff H. (1957) Das geologische Bild des Hauptgrünsteinzuges im nordöstl. Sauerland. *Geol. Jahrb.* **72,** 241–293.

Vernadski W. J. (1912) O gasowom obmjenje semnoj kori (Über den Gasaustausch der Erdrinde). *Isv. Imp. Akad. Nauk St. Petersb.* Ser. VI, **6,** 141.

Vernadski W. J. (1930) *Geochemie in ausgewählten Kapiteln.* Akad. Verlagsgesellsch, Leipzig.
Wattenberg H. (1938) Zur Chemie des Meerwassers. *Z. anorg. Chem.* **236,** 339–360.
Wedepohl K. H. (1954) Der trachydoleritische Basalt des Backenberges bei Güntersen. *Heidelb. Beitr. Mineral Petrogr.* **4,** 217–232.
Wendehorst E. (1934) Über das Vorkommen von Nitraten und Chloriden in Mauerziegeln. *Tonindustrie-Z.* **58,** 154.
Wetzel W. (1932) in Stutzer-Wetzel, *Die Lagerstätten der Nichterze* Bd. IV. *Phosphat Nitrat.* Gebr. Bornträger, Berlin.
Zachariasen W. H. (1931) The structure of groups XO_3 in crystals. *J. Amer. Chem. Soc.* **53,** 2123–2130.
Zies E. G. (1929) The valley of ten thousand smokes. *Nat. Geogr. Soc. Wash., Contr. Techn. Papers* Vol. I, Katmai Ser. No. 4.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, pp. 155 to 157. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

BOOK REVIEWS

Methods in Geochemistry. (Edited by A. A. SMALES and L. R. WAGER). Interscience, New York 1960.

IT is not always realized how closely the history of geochemistry has been bound up with the history of analytical chemistry, and most textbooks of geochemistry give little or no attention to the methods of obtaining basic data. During the last 20 years two important stimuli have been given to geochemistry. The first is the great development of the various branches of analytical chemistry which depend on nuclear processes and measurements: the second is the more critical and demanding approach to more conventional methods, which has been inspired particularly by the notorious and improbable history of G–1 and W–1 in Bulletin 980 of the U.S. Geological Survey.

Methods in Geochemistry is thus a timely review of the principal analytical methods in which the geochemist is likely to be interested, particularly inasmuch as it has appeared at about the time of the re-appraisal of G–1 and W–1 after 10 years further work (U.S.G.S. Bulletin 1113). The editors A. A. SMALES and L. R. WAGER are to be commended for having conceived and planned the work, which presents in one volume for the first time a wide cross-section of the geochemist's laboratory methods.

The eleven chapters which comprise the book are written by scientists who either are or have recently been members of the University of Oxford or of the U.K. Atomic Energy Research Establishment at Harwell. With this diversity of authorship and the scope of the subject one might expect such a book to be an unreadable compendium, but in point of fact there is a happy balance between the rival claims of theory, experimental detail and sources of error while maintaining reasonable brevity. The book will be of wide appeal to the research worker, particularly to acquaint the specialist in one field with the potentialities, experimental procedures and limitations of other techniques.

After an introduction by the Editors, the second chapter is concerned with the Collection and Preparation of Material for Analysis and contains an excellent section on the arts of mineral separation. One might have wished for a fuller discussion here of the statistical aspects of sampling, especially with regard to coarse-grained rocks: LAFFITTE's analysis of these problems (1957) is not sufficiently familiar to geochemists and should have a place in a book of this kind. The last chapter deals with some modern chemical separation methods: it is relevant to several specific analytical techniques and discusses the theory and practice of the isolation of particular ions or compounds by ion exchange, solvent extraction and paper chromatography.

The remaining eight chapters discuss the following individual analytical methods: rock analysis ("wet" methods), emission spectrography, X-ray spectrography, stable isotope geochemistry and mass-spectrometry, isotope dilution, radiochemistry, radioactivation, polarography. The approach varies with the individual author but in each case the theory and experimental practice are clearly explained, the sources of error are discussed and examples of geochemical application are outlined. The chapter on emission spectrography could have been longer, since this remains one of the most widespread analytical techniques: problems of emulsion calibration and the application of direct reading instruments (quantometers) are hardly discussed. The four chapters concerned with the various kinds of isotope assay contain altogether too much repetition of the theory and practice of radioactive dating. The chapter on stable isotope geochemistry and mass-spectrometry contains too much instrumental detail for a book of this kind. The field of polarography is not of direct concern to many geochemists and could have been shortened.

No important analytical method has been omitted, although a brief review of the potentialities of absorption spectrography might have been included. The prose style is uniformly good and lucid, with the notable exception of Chapter VI, Section 3 which has some appalling lapses in grammar, syntax, punctuation and word usage.

The editors point out in the introduction that "it is a long way from the geologist's hammer to the mass-spectrometer and the nuclear reactor" (p. 3). It is even further to the published paper, and this book helps describe the intermediate steps in the investigation so that the geochemist may be more aware of the significance of analytical data. It is a pleasure to review so useful a book, which is an eloquent witness to the recent development of geochemistry at Oxford in fruitful collaboration with the A.E.R.E. at Harwell.

D. M. Shaw

McMaster University, Ontario

Reference

Laffitte, P. (1957) *Introduction à l'étude des roches metamorphiques et des gites mètallifères.* Masson, Paris.

D. V. Nalivkin: **The Geology of the U.S.S.R.** A short outline including a 1:7,500,000 scale geological map of the U.S.S.R. in full colour (Translated from the Russian by S. I. Tomkeieff; translation editor, J. E. Richey). Pergamon Press, Oxford, 1960. £5 ($15).

This work presents in 170 pages and a coloured geological map, a brief, but very successful account of the geology of the U.S.S.R. which, as the translator reminds us in the preface, comprises one-sixth of the whole land area of the earth. Professor Nalivkin's book in Russian is apparently the first comprehensive, short account of the geology of the Soviet Union and it is the only account of any kind available in English. The translation, as we are accustomed to expect from Professor Tomkeieff's pen, is such that the reader is unaware that it was not written originally in English.

To handle this vast topic the area is divided into ten natural regions based on structural considerations. Each of these areas is then briefly but systematically discussed under the following headings: Relief, Stratigraphy, Tectonics, Magmatism, Economic Deposits. Such uniform treatment enables the reader to find quickly the place in the text where any particular kind of information occurs and, equally, if a point of interest is noted on the map, the place where it may be mentioned can be looked up easily.

Accompanying the text and forming an integral part of the book there is a handsome map of the U.S.S.R. in two sheets on the scale of 1:7,500,000. Skilful selection and grouping of the colours gives an effective overall picture of the geology of the region. The legend and symbols on the map have been translated and are not difficult to memorise. Although there is a stratigraphic breakdown into over seventy units, and although the age of the igneous rocks is divided into seven groups, the detail is not confusing. The reviewer regards the map as the most successful example, at this scale, of the geological cartographer's art.

Detailed authorities for the great amount of information summarized in the book and on the map could not, of course, be given, but readers would often like to know where to seek further information, especially if the books or papers referred to had English summaries. The translator's preface mentions the chief major works which exist in Russian. In a future edition it would be valuable to have an Appendix of a few pages referring to the main sources of information on the geology of the U.S.S.R., mentioning especially other translations, such as that into French of the large work on the Geological Structure of the U.S.S.R., The first volume of which, edited by N. K. Ovechkin, has already appeared.

The author, the translator and the publishers are to be warmly thanked for providing an excellent little work which, for the first time, provides for English readers a brief but at the same time lucid and interesting, account of the geology of the U.S.S.R.

L. R. Wager

L. S. Birks: **X-ray Spectrochemical Analysis.** Interscience, New York, 1959. 137 pp., $5.75.

The author's stated objective in the preface is to bring the subject of X-ray spectrochemistry up-to-date for both the research scientist and the routine analyst. This objective has been accomplished in the clear and concise fashion in which the recent major developments in instrumentation and techniques are covered. The major criticism which occurs to this reviewer is the book's brevity and lack of depth. There are several subjects which could be substantially expanded and given more detailed treatment, as for examples, Chapters 4, 5 and 6 concerning detection and measurement techniques, and analytical applications. Expanded treatment of these chapters would have contributed greatly to the value of the book for reference purposes.

The contents consist of seven main chapters and three appendices. The chapters are in order: Simplified Fundamentals, Excitation of the X-ray Spectra, Dispersion and Geometry, Detection and Measurement, Techniques for Quantitative Analysis, Applications and Specimen Techniques and the Electron probe Microanalyzer. The three appendices include: Constant Potential Operation of X-ray Power Supplies, Preparation of Plastically curved Crystals, and Useful Analyzer Crystals and their Characteristic Spacings.

In the main, Mr. Birk's book has filled some of the need in the field for a comprehensive, up-to-date treatment of X-ray spectrochemical analysis.

Isidore Adler

Lars Melander: **Isotope Effects on Reaction Rates.** Nobel Institute of Chemistry, Stockholm and Ronald Press, New York. Price $6.00.

This book is written primarily for organic chemists who wish to apply isotope effects to the study of reaction mechanisms. The reader is expected to be familiar with the theory of absolute rate processes and with kinetic data for simple systems. Chapter I is a general discussion of the subject. Chapter II is a treatment of the theory of the phenomena in terms of the general case developed by the author. The relationship of this to discussions of kinetic isotope effects given by Bigeleisen and other workers is shown. The valuation of isotope effects from kinetic data obtained in the laboratory is developed in Chapter III. Chapters IV, V and VI give examples of hydrogen isotope effects on rates and their bearing on reaction mechanisms. Chapters VII, VIII and IX do the same thing for carbon, nitrogen and sulphur isotopes.

The author has set out to cover a limited range of material in this specialized book. Thus, there is no discussion of the experimental methods of isotope ratio measurements or of methods of preparing isotopically substituted starting materials. Nor is there any attempt to make a complete bibliography of the literature of kinetic isotope effects.

Its interest to geochemistry will be restricted to workers in the field of stable isotope geochemistry who wish to gain a background of the theory of isotope effects on reaction rates in simple systems. It will be evident that the application of this phenomena to geochemical systems will be more difficult and much more empirical.

Thomas C. Hoering

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 24, p. 158. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Papers to be published in future issues

J. C. Cobb and J. L. Kulp: Isotopic geochemistry of uranium and lead in the Swedish kolm and its associated shale

M. A. Tamers, J. J. Stipp and J. Collier: High sensitivity detection of naturally occurring radiocarbon

C. D. Keeling: The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air

C. D. Keeling: A mechanism for cyclic enrichment of carbon-12 by terrestrial plants

S. K. El Wakeel and J. P. Riley: Chemical and mineralogical studies of fossil red clays from Timor

Ng Siew Kee and C. Bloomfield: The solution of some minor element oxides by decomposing plant materials

H. Baadsgaard, J. Lipson and R. E. Folinsbee: The leakage of radiogenic argon from sanidine

E. R. DuFresne and S. K. Roy: A new phosphate mineral from the springwater pallasite

U. Colombo and G. Sironi: Geochemical analysis of Italian oils and asphalts

C. Dakshinamurti and D. P. Mital: Soil acidity and microelement status

F. T. Manheim: A geochemical profile in the Baltic Sea

M. Pinta and C. Ollat: Récherches physico-chimiques des elements-traces dans les sols tropicaux—I

A. E. Ringwood: Silicon in the metal phase of enstatite chondrites and some geochemical implications

J. J. W. Rogers and P. C. Ragland: Variation of thorium and uranium in selected granitic rocks

S. K. El Wakeel and D. J. Riley: Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments

F. S. Grimaldi and I. A. Breger: Niobium content of soils from West Africa

P. Herman and A. Hubaux: Mechanical handling of geochemical data

V. Buchwald: The iron meteorite "Thule", North Greenland

I. Carmicheal and A. MacDonald: The geochemistry of some natural acid glasses from the North Atlantic tertiary volcanic province

L. H. Ahrens and R. A. Edge: The K/C's ratio in some basic rocks

M. Blumer and G. S. Omenn: Fossil porphyrins. Uncompleted chlorins in a triassic sediment

L. O. Nicholaysen, A. J. Burger and W. R. Liebenberg: Evidence for the extreme age of certain minerals from the Dominion Reef conglomerates and the underlying granite in the western Transvaal

A. J. Burger, L. O. Nicholaysen and J. W. L. de Villiers: Lead isotopic compositions of galenas from the Witwatersrand Orange Free State and their relation to the Witwatersrand and Dominion Reef uraninites

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

I. GENERAL

1. Papers on *geochemistry* should be submitted to the appropriate Executive Editor—Prof. L. R. WAGER for papers from the United Kingdom and British Commonwealth and for papers in English from Europe; PROF. C. W. CORRENS for papers in German or French; Prof. E. INGERSON for papers from the American continents. Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. Critical comments or preliminary results requiring early publication should be submitted as letters to the editors. Where possible, letters should be confined to 500 words. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the editors from time to time. The journal appears as independent and complete numbers, which are combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published can be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3. Fifty reprints of each paper are provided free. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned. A reprint order form will accompany first proofs.

II. SCRIPT REQUIREMENTS

1. Scripts must be written in one of the three official languages—English, French or German.

2. The script should be typed (not a carbon copy). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction. The original script plus two copies will assist in expediting publication.

3. Illustrations should accompany the script mounted on separate sheets. Line diagrams that require to be redrawn should include all relevant details. Half-tone illustrations should be restricted to the minimum necessary. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction and if words or numbers appear on them, two copies should be sent, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations should be provided with descriptive legends, which should be given on a separate sheet. Any lettering on diagrams—other than Greek letters, symbols, etc.—should be stencilled and should be sufficiently large and bold to permit reproduction when the diagram has been reduced to a size suitable for inclusion in the journal.

4. References in the text should be given by quoting the authors name and year of publication, i.e. AHRENS (1952). *Full references should be listed at the end of each paper, in alphabetical order, in the following manner*

AHRENS, L. H. (1952). The use of ionization potentials—I. Ionic radii of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 155–169.

and should include the full title of the article, standard abbreviated title of the journal, year, volume number and inclusive page numbers.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space, authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

7. Indices of refraction should be denoted by the symbols α, β, γ, ω, ε, n, and vibration directions by X, Y, Z, O and E.

Pergamon Press are also publishers of the following Journals.

JOURNAL OF NUCLEAR ENERGY (*including* THE SOVIET JOURNAL OF ATOMIC ENERGY*). PART A: REACTOR SCIENCE; PART B: REACTOR TECHNOLOGY; PART C: PLASMA PHYSICS — ACCELERATORS — THERMONUCLEAR REACTORS
HEALTH PHYSICS (*The Official Journal of the Health Physics Society*)
JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY
TETRAHEDRON (*The International Journal of Organic Chemistry*)
TALANTA (*An International Journal of Analytical Chemistry*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES
BIOCHEMICAL PHARMACOLOGY
ARCHIVES OF ORAL BIOLOGY
* BIOPHYSICS
* JOURNAL OF MICROBIOLOGY, EPIDEMIOLOGY AND IMMUNO-BIOLOGY
* PROBLEMS OF HEMATOLOGY AND BLOOD TRANSFUSION
* PROBLEMS OF VIROLOGY
* PROBLEMS OF ONCOLOGY
* SECHENOV PHYSIOLOGICAL JOURNAL OF THE U.S.S.R.
* PAVLOV JOURNAL OF HIGHER NERVOUS ACTIVITY
* ELECTRIC TECHNOLOGY, U.S.S.R.
* RADIO ENGINEERING
* RADIO ENGINEERING AND ELECTRONICS
* TELECOMMUNICATIONS
* PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY
* THE ABSTRACTS JOURNAL OF METALLURGY
* APPLIED MATHEMATICS AND MECHANICS
CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE
JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND TERRESTRIAL PHYSICS
PLANETARY AND SPACE SCIENCE
ANNALS OF THE INTERNATIONAL GEOPHYSICAL YEAR
SPECTROCHIMICA ACTA
JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS
ACTA METALLURGICA (*for the Board of Governors of Acta Metallurgica*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS
DEEP-SEA RESEARCH
JOURNAL OF NEUROCHEMISTRY
JOURNAL OF PSYCHOSOMATIC RESEARCH
JOURNAL OF INSECT PHYSIOLOGY
INTERNATIONAL JOURNAL OF AIR AND WATER POLLUTION
INTERNATIONAL ABSTRACTS OF BIOLOGICAL SCIENCES (*for Biological and Medical Abstracts Ltd.*)
RHEOLOGY ABSTRACTS
VACUUM
OPERATIONAL RESEARCH QUARTERLY
ANNALS OF OCCUPATIONAL HYGIENE
ELECTROCHIMICA ACTA
JOURNAL OF CHILD PSYCHOLOGY AND PSYCHIATRY
JOURNAL OF SMALL ANIMAL PRACTICE
SOLID-STATE ELECTRONICS
INTERNATIONAL JOURNAL OF MECHANICAL SCIENCES

* *Translations of Russian journals published on behalf of the Pergamon Institute, a division of Pergamon International Corporation*

Leaflets giving further details and subscription rates of each of these journals are available on request

21 Aug 01
10Apr63

THE GEOCHEMICAL SOCIETY

OFFICERS

Tom F. W. Barth, President
Harold C. Urey, Vice-President
Konrad B. Krauskopf, Secretary
George T. Faust, Treasurer

COUNCILLORS

E. F. Osborn, 1958–1960
H. G. Thode, 1958–1960
Albert E. J. Engel, 1959–1961
Friedrich G. Houtermans, 1959–1961
Ralph Cannon, 1960–1962
Th. G. Sahama, 1960–1962

REGIONAL VICE-PRESIDENTS

Louis H. Ahrens
Rui Ribeiro Franco
Ing. Georges Ordoñez
C. W. Correns
J. F. Lovering
Ken Sugawara

COMMITTEES

Auditing Committee:
Joseph J. Tregoning, Chairman
William L. Hill
C. R. Nasser

Constitution and By-Laws Committee:
Michael Fleischer, Chairman
Julian R. Goldsmith
Denis M. Shaw

Education Committee:
H. D. Holland, Chairman
J. A. S. Adams
D. M. Henderson
Kurt E. Lowe
G. D. Nicholls
Hans P. Eugster

Membership Committee:
R. M. Garrels, Chairman
Harvey C. Diehl
Chester B. Slawson
James E. Slosson
Irving Breger

Nominating Committee:
Wm. Pecora, Chairman
Th. G. Sahama
C. E. Tilley
G. Tunell

Programme Committee:
H. T. Evans, Chairman
Gordon J. F. MacDonald
H. E. Lowenstam

Publications Committee:
E. W. Heinrich, Chairman
Julian R. Goldsmith
John C. Maxwell
N. W. Rakestraw
S. C. Robinson
L. R. Wager
Earl Ingerson

Research Committee:
C. G. Dodd, Chairman
W. F. Bradley
R. A. Rowland
T. G. Thompson

Russian Translations Committee:
Earl Ingerson

Standards Committee:
Alvin Van Valkenverg, Chairman
Michael Fleischer
Loren Stieff
George Switzer
George Tilton

Tellers Committee:
Charles Meyer, Chairman
Henry R. Cornwall
Colin O. Hutton